

ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE DES CARBURES DE FER ET DE NICKEL

Par ROGER BERNIER

INTRODUCTION

Les carbures métalliques, principalement ceux du groupe du fer, ont fait l'objet de travaux très importants car ils présentent un grand intérêt tant du point de vue théorique, qu'au point de vue de leur application pratique. Le physicochimiste voit dans ces carbures des exemples, certes relativement peu nombreux, mais combien intéressants de combinaison métal-métalloïde. La connaissance de l'état d'ionisation du métal et du carbone, doit permettre d'établir la nature exacte d'un type particulier de liaison : « la liaison semi-métallique » qui soulève encore tant de discussions en chimie minérale. Le cristallographe se pose au sujet des carbures métalliques un certain nombre de questions : Quelle est la constitution de la maille cristalline ? Doit-on les considérer comme des solutions solides limites d'insertion ou comme des composés définis ? Faut-il établir une liaison cristallographique entre la maille du carbure et celle du métal ?

Le physicien s'y intéresse, lui aussi, car il recherche comment évoluent les propriétés magnétiques et électriques des métaux lorsqu'ils contractent des liaisons du type semi-métallique. L'intérêt du métallurgiste est en éveil au seul mot de « carbure », car ces composés en particulier la cémentite, constituent pour lui le pivot de la connaissance des aciers. L'étude de la structure, du mécanisme de formation, des propriétés, du comportement en fonction de la température de la cémentite et des carbures voisins, jette toujours de nouvelles clartés sur le rôle capital qu'ils jouent dans les aciers et les fontes ordinaires ou alliés.

Les attrait divers que présentent les carbures, expliquent pourquoi

certain auteurs se sont attachés à en déterminer la structure, pourquoi d'autres ont cherché à établir une relation entre la structure et le numéro atomique du métal, pourquoi d'autres enfin en ont fait une étude physicochimique.

On peut s'étonner, à juste titre, que jusqu'à présent, l'étude des carbures de la famille du fer n'ait été entreprise qu'à l'aide de l'analyse chimique, des rayons X avec parfois le secours de l'analyse dilatométrique, et que bien rares sont les études où l'analyse thermomagnétique ait joué un rôle primordial.

Nous avons repris l'investigation des carbures métalliques du groupe du fer en prenant comme technique de base l'analyse thermomagnétique de précision qui nous a permis de suivre la formation et l'évolution des carbures ; la détermination des structures par rayons X et d'autres techniques secondaires nous ont donné l'appui de leurs résultats.

Dès le début de nos essais, il nous est apparu de façon très nette que seuls des carbures purs, exempts de métaux étrangers, pouvaient conduire à des résultats cohérents et reproductibles. C'est pourquoi nous avons choisi leur préparation par synthèse à partir de produits spectroscopiquement purs, quitte à montrer par la suite leur identité avec les carbures rencontrés dans les techniques industrielles. Notre choix s'est porté sur les carbures de nickel et de fer du fait de leur importance du point de vue métallurgique et du point de vue de certaines opérations catalytiques. Nous avons ainsi préparé à l'état pur deux phases carburées du nickel ; la cémentite et les phases carburées dérivant des ferronickels.

Enfin, nous avons voulu montrer que nos techniques de travail pouvaient s'étendre à d'autres combinaisons métal-métalloïde : c'est la raison pour laquelle nous avons examiné les phases du système nickel-azote.

- Notre travail sera donc exposé en quatre chapitres distincts :

CHAPITRE PREMIER. — *Etude des phases carburées du nickel.*

CHAPITRE II. — *Etude des phases nitrurées du nickel.*

CHAPITRE III. — *Préparation et étude thermomagnétique de la cémentite.*

CHAPITRE IV. — *Etude du système ternaire fer-nickel-carbone.*

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS SOLIDES CARBURÉES DU NICKEL

Dans une étude de l'évolution des catalyseurs Fischer au nickel, Le Clerc (1) a mis en évidence l'apparition d'une phase hexagonale paramagnétique se formant au cours de la catalyse aux dépens du nickel cubique à faces centrées. Ce n'est pas la première fois qu'est signalée dans la chimie du nickel, l'existence d'une telle phase se formant au contact d'atmosphères gazeuses. Ingersoll et De Vinney (2) ont indiqué l'obtention, par pulvérisation cathodique dans l'hydrogène, d'un nickel amorphe non ferromagnétique. Bredig et Allolio (3) précisèrent que ce corps cristallise en réalité dans le système hexagonal compact, les paramètres ayant pour valeur : $a = 2,684 \text{ \AA}$, $c = 4,382 \text{ \AA}$; $c/a = 1,633$. Cependant les quantités préparées par cette méthode sont si faibles qu'ils ne peuvent en étudier les propriétés. Aussi, afin de prouver l'existence du nickel hexagonal, Bredig et Bergkampft (4) en reprennent l'étude en effectuant la pulvérisation de tôles de nickel chimiquement pur sous faible pression d'hydrogène et d'azote. Dans ces deux cas, ils obtiennent un produit hexagonal dont les paramètres cristallins sont :

Dans l'hydrogène :	$a = 2,66 \text{ \AA}$	$c = 4,29 \text{ \AA}$	$c/a = 1,61$
Dans l'azote :	$a = 2,60 \text{ \AA}$	$c = 4,15 \text{ \AA}$	$c/a = 1,60$

La détermination par microcombustion du pourcentage d'hydrogène, dans le produit pulvérisé dans ce gaz, n'a pu donner de résultats probants, ces auteurs s'étant heurtés aux mêmes difficultés que les précédents. Thomson (5) prétend d'ailleurs, que les derniers n'ont obtenu que des composés du nickel (hydrure et nitrure) alors que lui-même par une technique semblable appliquée dans le « rest-gas » et dans l'argon prépare un « nickel hexagonal » ayant comme paramètres : $a = 2,47 \text{ \AA}$, $c = 4,06$ et $c/a = 1,64$. Signalons enfin que Wyart et Colombani (6) l'ont également mis en évidence au cours de leurs récentes recherches sur les lames minces de nickel.

Ces différents auteurs n'ont pu conclure à l'existence certaine de la nouvelle variété allotropique hexagonale du nickel, l'obtention d'un composé Ni-H ou Ni-N n'ayant jamais été exclue, et l'analyse chimique ayant été impuissante à trancher la question.

L'étude du système Ni-C a révélé l'existence d'un carbure de nickel de structure hexagonale. Après Ruff et Bormann (7) qui ont

déterminé dans ses points essentiels le diagramme d'équilibre, Kasé (8) ajoute des détails sur la solubilité du carbone au-dessous de la température de l'eutectique (1318°). Il détermine ainsi l'existence d'un carbure de formule Ni_3C (6,38 o/o de C) qui se décompose en nickel et graphite par refroidissement.

Meyer et Scheffer (9) font, en 1927, la synthèse d'un carbure de nickel, contenant également 6,38 o/o de carbone environ, par passage d'oxyde de carbone à 2700° sur du nickel réduit, dispersé par de l'amiant. La même méthode utilisée par H. A. Bahr et T. Bahr (10) leur donna un composé identique qui se révéla stable jusqu'à 350° . Jacobson et Westgren (11), reprenant le travail précédent, précisent que le carbure Ni_3C est hexagonal avec les paramètres $a = 2,646 \text{ \AA}$; $c = 4,329 \text{ \AA}$.

On est frappé par l'analogie des structure et paramètres de ce composé avec ceux obtenus par pulvérisation cathodique ou par évolution du nickel au cours de la synthèse Fischer (1).

A. — ÉTUDE DE LA PHASE CARBURÉE HEXAGONALE DU NICKEL

Nos premiers essais de préparation nous révélèrent que la phase hexagonale ne pouvait être obtenue que dans $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et CO pur alors qu'il nous était impossible de la préparer dans le vide ou dans l'hydrogène pur : la présence d'un gaz carburant était indispensable. Aussi avons-nous admis, comme hypothèse de travail, qu'il s'agissait d'un carbure de nickel. Nous le désignerons pour l'instant par le terme « phase hexagonale carburée ».

I. — PRÉPARATION. — Nos travaux eurent pour but la préparation de cette phase à l'état pur afin de faire l'étude de sa structure et de ses propriétés physicochimiques. C'est pourquoi nous avons recherché les conditions optima de son obtention dans le délai le plus court, en utilisant comme gaz carburants : le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et le CO pur, et comme produit de départ, du nickel réduit sur support de thorine (12).

Un certain nombre de facteurs, dont l'importance relative ressort de l'exposé de nos essais, interviennent dans la préparation de la phase carburée. Ceux-ci sont :

— La dispersion, c'est-à-dire la quantité de thorine adjointe au nickel.

— Le mode de précipitation et de réduction.

— La température de passage du gaz carburant.

— La durée de la carburation.

1. LA DISPERSION. — On appelle « dispersion », le pourcentage pondéral de thorine dans le mélange $\text{Ni} + \text{ThO}_2$. Celle-ci est déter-

minée exactement par le dosage électrolytique du nickel dans le produit brut de réduction. Nos essais ont porté sur une gamme de nickels dispersés de 0 à 50 o/o environ.

2. PRÉCIPITATION ET RÉDUCTION. — Le nickel est préparé à partir de solutions titrées de nitrate de nickel et de thorine de pureté contrôlée (exemple en particulier de fer et de cobalt). Les sels sont précipités de leur solution bouillante par du carbonate de potassium en solution. Un lavage très poussé à l'eau chaude élimine le carbonate en excès et le nitrate de potassium formé. Le lavage est mené jusqu'à neutralité à la phthaléine. La filtration se fait sur Büchner et le gâteau obtenu est séché à l'étuve à 110° de façon à en permettre la granulation. Celle-ci est effectuée par passage du précipité par pression au travers d'un tamis de numéro déterminé. Nous avons obtenu des produits de compacité différente en granulant le précipité ou non. Les grains sont ensuite séchés, puis réduits par l'hydrogène pur à 450° pendant des temps variables. On obtient un nickel noir, non pyrophorique et fortement ferromagnétique.

3. TEMPÉRATURE DE PASSAGE DU GAZ CARBURANT. — Le nickel réduit est introduit dans un tube pyrex d'un mètre de long et de 2 cm de diamètre. Nous utilisons pour chaque essai, environ 6 g. de produit. Le tube est logé dans un four dont la température est réglée et maintenue constante à $\pm 2^\circ$ près, grâce à un régulateur à mercure. La carburation a été étudiée à des températures variant de 150° à 200°. pour le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et de 170° à 300° pour le CO pur. Le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ provient d'une usine de synthèse, transporté en bouteilles il contient du fer carbonyl formé aux dépens du tube par l'oxyde de carbone sous pression (13). On l'en débarrasse par passage du gaz sur des fragments de verre chauffés à 180-200°.

Les expériences menées dans le CO pur sont effectuées au moyen d'un gaz fabriqué par nos soins en utilisant la réaction de Boudouart (14) :



Il suffit de faire passer du CO_2 sur du charbon de bois dans un tube de Ni-Cr chauffé à 1 100° pour obtenir à la sortie de l'oxyde de carbone contenant en moyenne moins de 1 o/o de CO_2 que l'on peut d'ailleurs enlever par la potasse. Ce procédé a l'avantage sur ceux basés sur la destruction d'acide formique, de nécessiter un appareil bien plus simple et de pouvoir fonctionner en continu.

4. DURÉE DE LA CARBURATION. — Les temps de passage du gaz varient de 24 heures à 20 jours. Après leur carburation, les produits sont refroidis jusqu'à la température ordinaire dans le gaz carburant avant leur mise à l'air libre. L'analyse structurale aux rayons X

TABLEAU I

Carburation du nickel par le mélange gazeux : $\text{CO} + 2\text{H}_2$.

Dispersion en Thorine	Température	Durée	Systèmes cristallins en présence	Etat magnétique du produit carburé	Remarques sur la préparation du produit
≤ 1 o/o	170°	3 j.	c. f. c.	ferromagnétique	réduit 5 h. à 450°
idem	170°	21 j.	c. f. c.	idem	réduit 5 h. à 450° granulé et non granulé
5 o/o	170°	15 j.	hex. comp. + c. f. c.	ferromagnétique moyen	réduit 9 h. à 450° granulé
10 o/o	180°	15 j.	hex. comp. + c. f. c. faible	peu ferromagnétique	réduit 6 h. à 450°
12 o/o	160°	20 j.	hex. comp. + c. f. c. très faible	très peu ferromagnétique	idem
idem	175°	3 j.	idem	idem	idem
idem	200°	6 j.	hex. comp. + c. f. c.	peu ferromagnétique	idem
13,5 o/o	170°	24 h.	hex. comp.	paramagnétique	granulé réduit 5 h. à 450°
22 o/o	170°	24 h.	hex. comp.	paramagnétique	idem
42 o/o	180°	18 j.	hex. comp. + c. f. c.	ferromagnétique	granulé et réduit 4 h. à 450°
idem	170°	18 j.	idem	idem	idem

TABLEAU II

Carburation du nickel dans le CO pur à 170°.

Dispersion en Thorine	Systèmes en présence après 4 jours de carburation	Etat magnétique	Systèmes en présence après 15 jours de carburation
0	c. f. c. seul	ferromagnétique	c. f. c. seul
12 o/o	c. f. c. intense + hex. assez faible	ferromagnétique	hex. + c. f. c. à égalité d'intensité
47 o/o	hex. pur : raies diffuses	paramagnétique	idem

Carburation du nickel pur à 270°-300° dans CO pur.

Durée de la carburation en jours	0 jour	1 jour	2 jours	6 jours	8 jours
Systèmes en présence	Ni brut de réduction c. f. c.	c. f. c. + hex.	idem	c. f. c. + hex. intense	idem
Etat magnétique	ferromagnétique	idem	idem	peu ferromagnétique	idem

permet de juger de l'état du produit. Les tableaux suivants résument les résultats obtenus (tableaux nos I et II).

CONCLUSION. — Nous voyons que la carburation du nickel réduit, au moyen de gaz carburant, dépend de trois facteurs principaux : la température, le temps, la dispersion, et d'un certain nombre de facteurs secondaires : mode de préparation, compacité (15).

1° DANS LE MÉLANGE $\text{CO} + 2\text{H}_2$. — a) *La température.* — La carburation du nickel peut avoir lieu entre 150° et 200°.

b) *Le temps.* — Il semble que la carburation s'effectue très rapidement et que l'on aboutit à une répartition des phases cubique à faces centrées et hexagonale qui dépend de la dispersion, de la température, et même du débit du gaz (16). Ainsi, par exemple, pour le nickel à 42 o/o de thorine il y a apparition de la phase hexagonale au bout de quelques jours puis l'évolution s'arrête, bien que la carburation ait duré deux mois environ. Remarquons que le fait ne peut être imputé à un encrassement du nickel, celui-ci étant nettoyé à l'éther plusieurs fois par semaine.

c) *La dispersion.* — Elle joue un rôle capital. En effet, la phase hexagonale ne peut être obtenue aux différentes températures étudiées, pour le nickel pur sans support, ou pour des dispersions inférieures à 1 o/o. Pour des dispersions comprises entre 1 à 10 o/o ou supérieures à 30 o/o, le système cubique à faces centrées reste présent quelle que soit la durée de la carburation.

d) *Conditions optima d'obtention de la phase hexagonale.* — Comme nous le constatons les trois facteurs précédents sont étroitement liés. Le but poursuivi étant la préparation la plus rapide de la phase hexagonale à l'état pur, nous avons déterminé la combinaison température-temps-dispersion, la plus favorable à notre recherche. Nous avons trouvé que la carburation totale est obtenue dans un délai

de 24 heures environ, par passage de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 170° sur des nickels dont la dispersion varie de 12 à 25 o/o de thorine. Notons que cette durée est nettement plus courte que celle indiquée dans les ouvrages allemands où elle atteint parfois plusieurs semaines.

2° DANS LE CO PUR. — Il nous a été impossible à 170° d'obtenir la carburation totale du nickel pur. Un produit à 13,5 o/o de thorine identique à celui qui se carbure en 24 heures dans le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ne donne le système hexagonal à égalité avec le système cubique (par comparaison des intensités de raies) qu'au bout de 4 jours. Seul, dans ce délai, un produit à 47 o/o de thorine s'est intégralement carbure. On peut mettre en évidence dans ce gaz, comme nous l'avons fait pour $\text{CO} + 2\text{H}_2$, le rôle primordial de la dispersion liée à la température de carburation. On peut également déterminer pour chaque température le seuil de dispersion favorable à l'obtention rapide de la phase hexagonale.

Dans ces deux études de carburation, par $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et CO pur, on peut constater que la thorine joue un rôle important. Quelle est son action ? Agit-elle en tant que dispersant ou comme « promoteur » de la carburation (17) ? On rencontre des divergences d'opinions à ce sujet. Notre avis est que la thorine dans sa co-précipitation avec l'hydrate de nickel sépare les grains de celui-ci les uns des autres, qu'au cours de la réduction par l'hydrogène à 450° il y a formation de cristaux métalliques de grosseur différente : les grains fins se carbureraient rapidement, les grains plus gros restant inaltérés. Ceci semble en accord avec le fait que nous aboutissons à une répartition : carbure hexagonal et phase cubique à faces centrées. La quantité de thorine, influant sur la grosseur des grains, agirait sur le pourcentage de nickel carburé.

La comparaison des études menées dans $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et dans CO pur permet de préciser le rôle de l'hydrogène au cours de la carburation de produits semblables à 170°. Sur un graphique (fig. 1) nous portons en abscisses les pourcentages de thorine et en ordonnées le pourcentage approximatif de carbure hexagonal dans le produit. Cette courbe nous révèle qu'à 170°, le degré de carburation atteint des stades diffé-

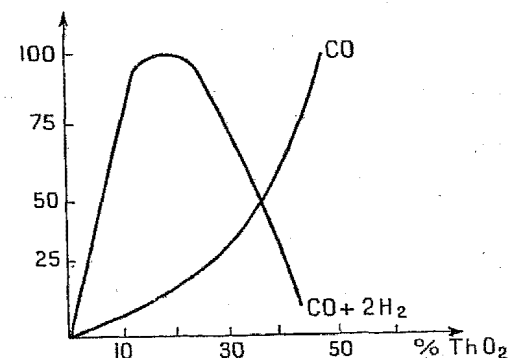


Fig. 1. — Variation du pourcentage de carbure de nickel formé dans $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et CO à 170° en fonction de la dispersion en thorine.

52

rents suivant la composition du gaz carburant utilisé. Ces phénomènes peuvent s'interpréter en considérant qu'il se produit des réactions au contact du nickel telles que : $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ et $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$. On conçoit que ces réactions qui permettent la carburation ont, à température identique, un rendement qui dépend de la composition du gaz et de la dispersion du nickel.

II. ETUDE CHIMIQUE. — Cette étude nous permet de préciser la nature de la phase hexagonale et de montrer que nous étions bien en présence d'un composé nickel-carbone. Cependant, elle ne put nous donner qu'une idée approximative de sa composition. En effet, l'analyse nous indique la présence de l'hydrogène et du carbone; un dosage à la grille nous en fournit les pourcentages respectifs. Or, l'hydrogène peut provenir d'hydrogène absorbé par le nickel au cours de sa réduction (le dosage à la grille sur un nickel brut de réduction nous a fourni un pourcentage à peu près régulier d'environ 1 o/o d'hydrogène); ou d'hydrocarbures à longue chaîne que des lavages prolongés aux solvants n'ont pu enlever. Le carbone peut se trouver dans la maille du nickel ou déposé sur celui-ci. Il peut provenir également d'hydrocarbures paraffiniques déposés sur le nickel et enfin de gaz absorbés (CO_2 , CO , hydrocarbures) non extraits par le dégazage. Ceci nous montre que les dosages ne peuvent rien donner de précis sur la formule exacte de cette phase. Voici cependant les résultats trouvés sur différents nickels carburés :

a) Nickel à 10 o/o de thorine, presque totalement carburé :

1° Après lavage à l'éther très poussé puis dégazage à une température d'environ 400° : $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{Ni}]} = 1 \text{ o/o}$; $\frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 4 \text{ o/o}$.

2° Après lavage de 10 heures dans le toluène bouillant (Sohxlet) puis dégazage dans un bain d'huile à 310° : $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{Ni}]} = 0,8 \text{ o/o}$; $\frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 4,3 \text{ o/o}$.

b) Nickel à 22 o/o de thorine totalement carburé :

Après lavage de 10 heures dans le toluène bouillant puis dégazage dans un bain d'huile à 310° : $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{Ni}]} = 1,1 \text{ o/o}$; $\frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 7,22 \text{ o/o}$.

c) Le dosage de ces éléments sur le nickel à 47 o/o de thorine totalement carburé dans le CO pur, nous a donné :

$$\frac{[\text{H}_2]}{[\text{Ni}]} = 2 \text{ o/o}; \frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 12 \text{ o/o}.$$

La formule Ni_3C proposée par certains auteurs correspond à :

$$\frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 6,7 \text{ o/o}.$$

Les essais précédents montrent que les dosages donnent des résultats variables selon le mode de lavage du produit : il y a donc certainement, outre le carbone à l'état carbure, du carbone provenant d'hydrocarbures (résultat constaté par Meyer (9)) et du carbone déposé. Il est difficile dans ces conditions de préciser la formule du carbure hexagonal. L'analyse chimique nous a permis de préciser la présence d'un pourcentage de carbone assez important, pourcentage-compatible avec la formule Ni_3C .

III. — ETUDE STRUCTURALE. — Les diagrammes sont exécutés suivant la méthode Debye-Scherrer, avec anticathode de fer ou de cuivre. La prise des clichés avec étalon de NaCl et dépouillement au microphotomètre a permis le calcul des paramètres avec une bonne précision.

Avant carburation, le diagramme révèle la structure cubique à faces centrées du nickel : raies nettes et très fines. Au centre du diagramme on peut apercevoir quelques raies floues de thorine. La valeur du paramètre a tiré de la raie 222 (CuK_α) est de : $3,316 \text{ \AA} \pm 0,001$. Après carburation le diagramme totalement différent conduit à un dépouillement qui correspond à celui d'un système hexagonal compact (Voir dépouillement tableau III).

TABLEAU III. — Dépouillement.

Phase carburée hexagonale. $\text{CuK}_\alpha = 1,537$ filtrée par Ni.

N°	I	d_{hkl} observés	Plans réflecteurs	d_{hkl} calculés avec : $a = 2,646 \text{ \AA}$ $c = 4,320 \text{ \AA}$
1	m	2,29	1 010	2,291
2	m	2,17	0 002	2,160
3	tF	2,025	1 011	2,024
4	F	1,570	1 012	1,5718
5	F	1,321	1 120	1,3230
6	F	1,221	1 013	1,2194
7	f	1,143	2 020	1,1456
8	m	1,128	1 122	1,1285
9	m	1,107	2 021	1,1073
10	f	1,082	0 004	1,0800
11	f	1,011	2 022	1,0122
12	f	0,9760	1 014	0,9769
13	m	0,8967	2 023	0,8966
14	f	0,8665	2 130	0,8661
15	F	0,8500	2 131	0,8492
16	F	0,8366	1 124	0,8366

Les valeurs des paramètres tirées des raies :

$$\begin{aligned} d_{11\bar{2}} &= 1,128 \text{ \AA} & \text{et} & & d_{20\bar{2}} &= 1,107 \text{ \AA} \\ \text{sont :} & & a &= 2,646 \text{ \AA} & c &= 4,320 \text{ \AA} & c/a &= 1,63 \end{aligned}$$

Nous avons pu enregistrer par cette méthode des variations très faibles dans les valeurs de a et de c pour différents carbures. Celles-ci étant de l'ordre de la précision des mesures nous ne pouvons conclure si elles correspondent à des teneurs différentes en carbone. La méthode des diagrammes en retour qui eût pu trancher la question s'est révélée inapplicable, les raies obtenues étant trop larges.

IV. — ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE. — Le Clerc a montré que la phase hexagonale carburée paramagnétique est instable et se transforme rapidement dans le vide en donnant naissance à du nickel cubique à faces centrées. L'analyse thermomagnétique est donc une technique de choix pour mettre en évidence l'apparition du nickel lors de la destruction du carbure. Les courbes ont été effectuées à l'aide de l'appareil classique dont on a amélioré la précision grâce à une impor-

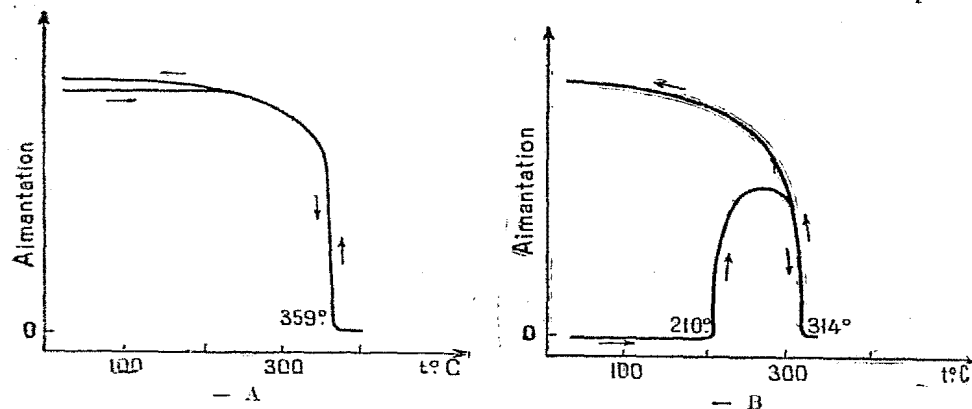


Fig. 2. — Analyse thermomagnétique du nickel à 22 o/o de thorine.
— A : Réduit ; — B : Carburé.

tante amplification en ordonnées (aimantation) et en abscisses (température). Les températures sont déterminées à un degré près à l'aide d'un couple Pt/Pt-Rh dont on mesure la force thermoélectrique avec un potentiomètre de précision.

Nous avons effectué les analyses sur plusieurs échantillons totalement carburés à 13,5 o/o et 22 o/o de thorine préparés dans $\text{CO} + 2\text{H}_2$, et à 47 o/o de thorine, préparé dans le CO pur. Les courbes étant parfaitement semblables et reproductibles au point de vue aspect et températures caractéristiques, nous n'exposerons que celles obtenues avec le nickel à 22 o/o de thorine (fig. 2-1 : brut de réduction ; fig. 2-2 : après carburation).

L'analyse thermomagnétique du carbure hexagonal nous montre que le produit a une aimantation nulle à température ordinaire. Au cours du chauffage elle s'accroît brusquement à 210° , et s'annule à 314° . À partir de 340° nous opérons le refroidissement. L'aimantation réapparaît à 314° et ne cesse de s'accroître jusqu'à la température ambiante. Au cours du cycle thermomagnétique, est donc apparu à la suite d'une transformation irréversible à 210° un composé ferromagnétique dont le point de Curie est à 314° . Le diagramme X révèle que la structure hexagonale a disparu pour faire place à une structure cubique à faces centrées qui possède un paramètre supérieur à celui du nickel pur ($3,529 \text{ \AA}$ au lieu de $3,516 \text{ \AA}$). Ce composé issu du carbure hexagonal diffère donc du nickel cubique à faces centrées par son point de Curie et son paramètre.

Cette analyse pose, en définitive, trois problèmes que nous allons résoudre successivement (18) :

- 1° Quelle est la nature de la phase ferromagnétique cubique à faces centrées qui provient de l'évolution sous vide du carbure hexagonal ?
- 2° Quelle est la nature exacte de la transformation à 210° ?
- 3° Quelle est la nature physicochimique, et la composition de la phase hexagonale carburée ?

1° ÉTUDE DE LA PHASE CARBURÉE CUBIQUE À FACES CENTRÉES DU Ni. — Les trois faits suivants :

- que le composé ferromagnétique cubique à faces centrées se forme lors de l'évolution de la phase hexagonale carburée ;
- qu'il a un point de Curie à 314° ;
- qu'il possède un paramètre un peu supérieur ($3,529 \text{ \AA}$) à celui du Ni ($3,516 \text{ \AA}$) nous ont conduit à l'hypothèse qu'il s'agissait d'une phase carburée dérivant du nickel cubique à faces centrées par insertion de carbone dans le réseau cristallin.

S'il en est ainsi, il doit être possible de rejoindre le nickel pur par décarburation progressive de ce composé. C'est bien ce qui a été obtenu par deux voies différentes :

a) *Par recuits sous vide.* — Ils ont été effectués sous forme de cycles thermomagnétiques où le chauffage est poussé successivement jusqu'à 350° , 375° ... 630° . Les courbes montrent une augmentation progressive du point de Curie, celui-ci passant de 314° à 322° au cours du premier cycle, à 339° au cours du second. Il est obtenu à 340° après chauffage à 650° . Un recuit d'une heure sous vide à 1000° nous donne à nouveau le point de Curie à 359° , et le paramètre cristallin est revenu à $3,516 \text{ \AA}$. Donc, au fur et à mesure que la température de recuit croît, le point de Curie de la phase étudiée passe de 314° à 359° , tandis que son paramètre rétrograde de $3,529 \text{ \AA}$ à $3,516 \text{ \AA}$.

Ainsi, l'analyse chimique nous ayant révélé le pourcentage important de carbone dans les produits ayant subi la carburation, l'analyse thermomagnétique nous permet d'affirmer que la phase cubique à faces centrées, provenant de la destruction du composé hexagonal est une solution solide de carbone dans le nickel. La montée des points de Curie par recuit, traduit une « graphitisation » progressive et acheminement vers le nickel pur.

b) *Par recuits dans l'hydrogène.* — Connaissant l'action décarbure de l'hydrogène sur les aciers, nous avons pensé que ce gaz agirait de même sur la phase cubique à faces centrées carburée du nickel. Après destruction de la phase hexagonale à la suite d'un cycle

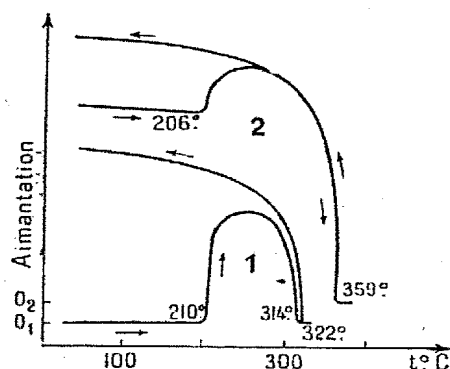


Fig. 3. — Analyse thermomagnétique de la phase carburée hexagonale.

1^{er} cycle : sous vide.

2^e cycle : dans un courant d'hydrogène.

thermomagnétique sous vide jusqu'à 350° (fig. 3-1), nous effectuons sur la phase cubique à faces centrées restante, une analyse thermomagnétique dans un courant d'hydrogène (fig. 3-2). La courbe présente un accroissement de l'aimantation à 206° ainsi qu'un point de Curie réversible à 359°. La première anomalie (à 206°) indique une transformation du composé ferromagnétique. Cette transformation conduit à un corps ayant les caractéristiques du nickel pur, comme le révèlent son paramètre et son point de Curie. Nous montrons ainsi, qu'à 206° commence la décarburation de la phase cubique à faces centrées carburée.

Cette décarburation est plus rapide et plus poussée dans l'hydrogène que dans le vide puisque nous obtenons le nickel pur comme terme final après un seul chauffage à 360°. Ces divers résultats font apparaître que la phase cubique à faces centrées carburées semble un stade transitoire entre le nickel pur et le carbure hexagonal. S'il en est ainsi, nous devons pouvoir la mettre en évidence, directement, au cours de la carburation du nickel. C'est bien ce que nous avons constaté par l'étude structurale et thermomagnétique de produits ayant subi une carburation partielle : il y a en premier lieu, formation, aux dépens du nickel, d'une phase cubique à faces centrées carburée qui disparaît peu à peu au fur et à mesure qu'apparaît le carbure hexagonal. Ces faits se traduisent :

— Aux rayons X par la contraction et l'affaiblissement de l'intensité

des raies du système cubique à faces centrées et renforcement progressif des raies du système hexagonal.

— A l'analyse thermomagnétique, par l'apparition sur les courbes d'une queue d'hétérogénéité révélant une gamme de points de Curie échelonnée (produits non homogènes), ainsi que par des aimantations initiales décroissant avec l'augmentation du degré de carburation.

Représentation cristallographique. — Nous interprétons la formation de la phase carburée cubique à faces centrées au point de vue cristallographique de la façon suivante : La maille du nickel étant définie par les 4 atomes de coordonnées 0, 0, 0 ; 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 1/2 ; 1/2, 1/2, 0 ; il existe une lacune centrale dont les coordonnées sont : 1/2, 1/2, 1/2. Cette lacune a un rayon de 0,515 Å du même ordre de grandeur que le rayon qu'on attribue habituellement au carbone inséré dans un réseau métallique. La possibilité d'insérer un atome de carbone pour 4 atomes de nickel donnerait comme limite supérieure possible à l'insertion, un pourcentage de 4,86 o/o de carbone qui correspond à la formule Ni_4C . Il semble y avoir analogie de ce composé avec Fe_4N . Cependant, nous ferons remarquer que cette phase peut aussi être comparée à l'austénite. L'occupation de toutes les lacunes dans ce carbure donnerait un pourcentage de carbone inséré de 5,1 o/o (Fe_4C). Or, il y a saturation à 1,45° pour 1,7 o/o de carbone et à 720° pour 0,85 o/o ce qui montre qu'il n'y a qu'un tiers des lacunes occupées à 1,45° et un sixième à 720°. Il est probable que l'occupation totale de lacunes d'une maille ne peut être obtenue qu'à la condition que la lacune ait un rayon déterminé pour un métalloïde donné. Or son rayon est, dans le fer γ , de 0,53 Å, valeur inférieure à celle trouvée dans la cémentite : 0,55 Å. Le fait que l'austénite ne correspond pas à Fe_4C peut donc s'expliquer par une lacune de rayon insuffisant. Le même raisonnement peut s'appliquer à la solution solide carburée cubique à faces centrées du nickel : la formule Ni_4C n'est que l'expression, du point de vue cristallographique, de la limite supérieure possible que peut atteindre la solution solide cubique à faces centrées nickel-carbone.

Cette phase apparaît donc :

— Comme produit d'évolution irréversible du carbure hexagonal.

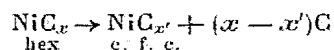
— Comme produit intermédiaire au cours de la carburation du nickel. Ces deux faits confirment que la phase hexagonale du nickel est une phase carburée et conduisent à admettre que sa teneur en carbone est supérieure à celle de la phase cubique à faces centrées.

2^e ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION À 210°. — Les résultats précédents ont mis en évidence le passage à 210° d'une phase carburée hexagonale à une phase carburée cubique à faces centrées. Nous pouvons maintenant préciser la nature de ce phénomène.

— Ce ne peut être une transformation allotropique réversible du genre $\text{Fe}_x \rightleftharpoons \text{Fe}_y$: la courbe thermomagnétique s'y oppose (fig. 2-B).

— Ce ne peut être une transformation allotropique irréversible du genre $\text{Fe}_2\text{O}_{3x} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3x'} + \gamma$: l'analyse thermique dans l'azote du carbure hexagonal montre que le passage en phase cubique à faces centrées est endothermique. En outre on ne pourrait comprendre l'existence simultanée de deux phases de même composition au cours de la carburation.

— C'est donc une destruction avec changement de composition chimique et par suite de propriétés. Elle doit s'effectuer suivant le processus :



avec $x > x'$ et $x' \leq 1/4$ (limite de Ni_4C).

3° NATURE PHYSICOCHIMIQUE EXACTE DE LA PHASE HEXAGONALE. — Le dernier problème soulevé par l'analyse thermomagnétique du carbure hexagonal est celui de sa nature exacte. Il peut être, soit un composé défini, soit une solution solide d'insertion de carbone dans un assemblage hexagonal compact d'atomes de nickel. Dans l'équation de destruction précédente, la question est donc de savoir, si, dans la formule NiC_x , x est constant ?

Nous avons essayé de résoudre ce problème par deux voies différentes :

a) *Par rayons X.* — Si x est constant, nous devons constater une invariabilité des paramètres a et c pour différents carbures ; mais, comme nous l'avons indiqué précédemment, les mesures de précision faites par la méthode de Debye-Scherrer avec étalon de NaCl , donnent des variations de paramètres de l'ordre de la précision de leur détermination. La méthode des diagrammes en retour est inutilisable par suite du flou des raies et d'une diffusion trop importante. Les rayons X ne nous apportent donc aucun renseignement.

b) *Par analyse thermomagnétique.* — A des teneurs différentes de carbone dans l'assemblage hexagonal, doit correspondre des variations dans les constantes physicochimiques de la phase, en particulier sur sa température de destruction ; ainsi que des valeurs de x' variables (x' représentant la quantité de carbone dans la phase cubique à faces centrées carburée provenant de la destruction, dans des conditions identiques, de la phase hexagonale). Nous avons donc cherché à faire sortir le carbone d'une phase hexagonale pure, sans la détruire. Le fait que le composé reste paramagnétique vérifie l'absence de destruction.

Ce but a été atteint par deux moyens différents :

1° PAR RECUIT SOUS VIDE. — Nous chauffons sous vide des échantillons d'un carbure hexagonal, à des températures croissantes comprises entre 100° et 200° , inférieures à la température de destruction instantanée (210°). L'analyse thermomagnétique de ces produits présentent des courbes ayant une allure semblable à celle de la figure 2-B mais la destruction apparaît à des températures différentes.

T° du recuit	T° de destruction	T° du point de Curie
100°	210°	314°
160°	225°	327°
180°	235°	345°

Ainsi l'élévation de la température du chauffage sous vide du composé hexagonal provoque :

- La montée de sa température de destruction.
- Une élévation du point de Curie de la phase cubique à faces centrées carburée provenant de la décomposition du carbure hexagonal.

2° PAR RECUIT DANS L'HYDROGÈNE. — En s'appuyant sur les propriétés décarburantes de l'hydrogène, nous avons cherché à décarburer légèrement le carbure hexagonal.

Pour suivre très exactement l'action décarburante, nous avons effectué ce recuit dans le four même de l'appareil thermomagnétique en chauffant le produit jusqu'à apparition du ferromagnétisme (fig. 4-1). A ce moment, le produit est rapidement refroidi puis analysé sous vide (fig. 4-2). L'analyse nous indique une température de destruction à 250° et un point de Curie à 350° . Ainsi un chauffage dans l'hydrogène a eu les mêmes effets que les recuits sous vide : la décarburation de la phase hexagonale. L'analyse thermomagnétique nous permet donc de prouver que la phase carburée hexagonale est une solution solide de carbone dans un assemblage hexagonal compact d'atomes de nickel.

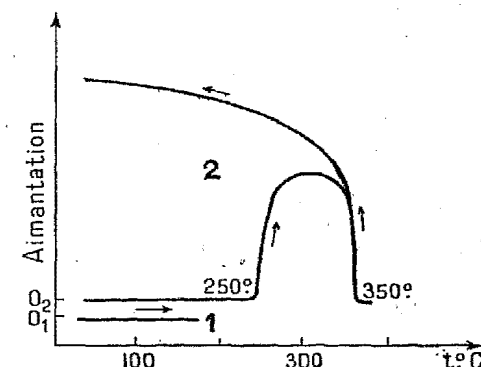


Fig. 4. — Analyse thermomagnétique du carbure de nickel hexagonal.

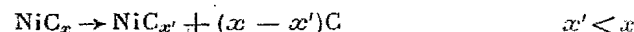
1° cycle : dans un courant d'hydrogène.
2° cycle : sous vide.

Représentation cristallographique.

Nous interprétons cette solution solide, au point de vue cristallographique, par l'insertion d'atomes de carbone dans les lacunes d'un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. La maille élémentaire hexagonale compacte est définie par deux atomes de nickel de coordonnées : 0, 0, 0 et $1/3, 2/3, 1/2$ ou $2/3, 1/3, 1/2$. Les coordonnées de la lacune sont $2/3, 1/3, 1/4$ ou $2/3, 2/3, 3/4$. Elle a pour rayon 0,55 Å en prenant comme rayon atomique du nickel la valeur $a/2 = 1,32$ Å. Une représentation de la maille montre qu'il existe une lacune pour trois atomes de nickel, ce qui conduit à Ni_3C comme formule possible pour la limite de la solution solide hexagonale : la teneur en carbone est alors de 6,38 o/o de carbone.

B. — ETUDE DE L'ÉVOLUTION DU CARBURE HEXAGONAL DANS DIFFÉRENTS GAZ

Les auteurs qui ont étudié les composés nickel-carbone indiquent pour leur température de destruction ainsi que pour leur domaine d'existence des valeurs très variables. Cela tient à ce que ces chercheurs n'ont pas assez prêté attention, ainsi que nous allons le montrer, à l'atmosphère environnant leur carbure. En effet, la mise en évidence du mécanisme de destruction du carbure hexagonal suivant le processus :



permet de comprendre le rôle prépondérant de l'atmosphère sur la stabilité du carbure : suivant que celle-ci sera neutre (vide), carburante (CO), ou décarburante (H_2), le carbure se détruira plus ou moins rapidement. En prenant comme référence le comportement sous vide, nous avons comparé l'action de différentes atmosphères en effectuant l'analyse thermomagnétique du carbure hexagonal dans l'azote, le CO pur, et l'hydrogène (19).

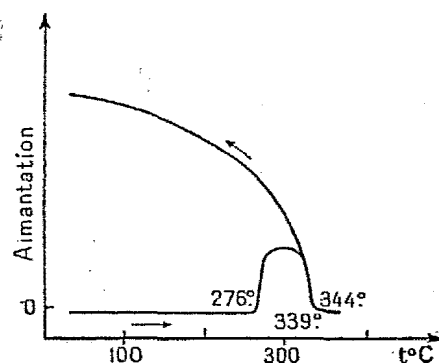


Fig. 5. — Analyse thermomagnétique du carbure de nickel hexagonal dans un courant d'azote.

1° CAS DE L'AZOTE. — Ce gaz étant habituellement considéré comme inerte, nous espérions que le carbure s'y comporterait comme dans le vide. Or, si la courbe (fig. 5) est bien analogue

à celle effectuée sous vide, elle indique par contre que la phase hexagonale commence à se détruire à partir de 276° et que la phase cubique à faces centrées formée, a un point de Curie à 339° au chauffage, et à 344° au refroidissement. Ainsi nous constatons :

— Une température de destruction supérieure à celle observée sous vide (210°).

— Un point de Curie inférieur à celui du nickel traduisant la formation, au cours de la décomposition, d'une solution solide carburée cubique à faces centrées.

— L'azote ne se conduit donc pas comme gaz inerte vis-à-vis du carbure. C'est un fait reconnu des métallurgistes que l'azote favorise la cémentation des aciers par l'oxyde de carbone en aidant à la diffusion du carbone. Il est probable que par une action analogue, l'azote permet une décarburation lente du carbure hexagonal et une lente évolution vers la phase cubique à faces centrées.

2° CAS DE L'HYDROGÈNE (fig. 6). — Une analyse thermomagnétique menée dans un courant d'hydrogène pur nous fournit une courbe semblable à celle obtenue sous vide mais dont les anomalies se placent à des températures nettement différentes.

— La destruction du carbure s'effectue à 171° au lieu de 210° et l'augmentation de l'aimantation qui en résulte est beaucoup plus importante que sous vide.

— L'aimantation disparaît à 359° (point de Curie du nickel pur) et réapparaît réversiblement à la même température.

Cette analyse montre que :

a) Dès 171° l'hydrogène est capable d'enlever du carbone au carbure hexagonal ce qui provoque le passage en phase cubique à faces centrées.

b) La décarburation se poursuit sur ce composé jusqu'à l'élimination totale du carbone de la solution solide. Ce fait est mis en évidence par l'obtention du point de Curie à 359°.

3° CAS DU CO PUR (fig. 7). — Nous avons effectué dans ce gaz une série de cycles thermomagnétiques poussés à des températures de plus en plus élevées.

— Au cours du premier cycle la température atteinte étant de 360°

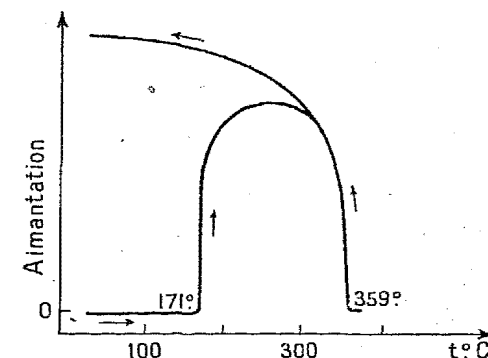


Fig. 6. — Analyse thermomagnétique du carbure de nickel hexagonal dans un courant d'hydrogène.

nous ne rencontrons ni anomalie de destruction ni, par suite, de point de Curie. La courbe de refroidissement revient rigoureusement sur l'horizontale : la phase hexagonale n'a subi aucune évolution.

— Au second cycle, mené jusqu'à 440°, la courbe, au chauffage, reste une horizontale, ne présentant aucune particularité. Au refroidissement elle indique un point de Curie à 355° avec apparition d'une aimantation relativement faible. Il y a eu, là, début de transformation du carbure hexagonal en une phase cubique à faces centrées très légèrement carburée.

— Un troisième cycle poussé à 550° donne une courbe présentant un point de Curie réversible à 355° ainsi qu'une intensité d'aimantation finale plus importante qu'après le second cycle. De cette étude nous déduisons que :

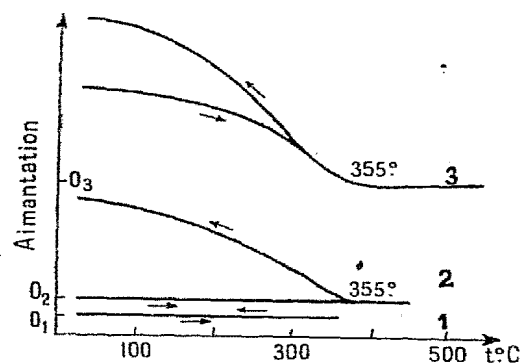


Fig. 7. — Analyse thermomagnétique du carbure de nickel hexagonal dans un courant d'oxyde de carbone.

a) Le CO pur s'oppose à la décarburation de la phase hexagonale carburée.

b) La destruction s'effectue lentement dès 450° environ.

c) La phase cubique à faces centrées qui résulte de cette décomposition est légèrement carburée comme l'indiquent son point de Curie (355°) et son paramètre (3,518 Å) très proche de ceux du nickel pur.

Nous voyons que l'évolution du carbure est relativement lente et l'on comprend pourquoi différents auteurs lui attribuent des températures de destruction variables comprises entre 380° et 700° (9-10). En résumé, l'étude de l'action de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur le carbure hexagonal, révèle pour celui-ci des domaines d'existence très nettement différents. La température de début de destruction est de 171° dans l'hydrogène, de 450° dans le CO pur. Il est probable que, dans un mélange de ces deux gaz, celle-ci varie entre ces deux limites d'une façon continue. Ainsi, nous expliquons la possibilité de préparer le carbure hexagonal dans l'oxyde de carbone à des températures nettement différentes de celles permises par le mélange ($\text{CO} + 2\text{H}_2$). Ces résultats acquièrent une certaine importance dans la considération des phénomènes catalytiques de la synthèse Fischer, Le Clerc et Lefebvre ayant montré que la formation de la phase hexagonale diminuait le rendement en hydrocarbures liquides.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE PREMIER

1° Nous avons pu préparer à l'état pur un carbure de nickel par passage à 170° du mélange ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) ou de CO pur à 300°, sur du nickel réduit, dispersé par de la thorine.

2° On peut considérer que sa structure résulte de l'insertion d'atomes de carbone dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. Cette insertion provoque l'apparition d'une série de termes à teneur légèrement différente en carbone qui aurait pour limite supérieure : Ni_3C . Cette limite est compatible avec les résultats de l'analyse chimique.

3° Le carbure hexagonal du nickel est paramagnétique. Il se transforme rapidement dans le vide à 210° en une phase carburée ferromagnétique de structure cubique à faces centrées.

4° Cette phase carburée est une solution solide dérivant du nickel par insertion de carbone dans les lacunes du réseau cubique à faces centrées en donnant une série de termes dont la limite supérieure pourrait correspondre à Ni_4C . Cette insertion provoque une évolution des propriétés physicochimiques du nickel : augmentation de son paramètre cristallin, diminution de son intensité d'aimantation, et abaissement de son point de Curie de 359° à 314°. Lors de la carburation du nickel cette solution solide est un stade intermédiaire obligatoire qui prévient l'apparition de la phase hexagonale.

5° Le carbure hexagonal évolue différemment suivant les atmosphères dans lequel on le recuit. Dans l'azote la destruction s'effectue à 276° ; dans le CO aucune transformation n'apparaît avant 450° : le CO s'oppose à la décarburation ; dans l'hydrogène, il y a réaction dès 171° et la décarburation se poursuit jusqu'au nickel pur : l'action décarburente de l'hydrogène déjà constatée en sidérurgie se manifeste également sur les phases carburées du nickel.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE PREMIER

1. LE CLERC et LEFEBVRE. — *C. R.*, 1939, 208, 1650.
2. INGERSOLL et DE VINNEY. — *Phys. Rev.*, 1925, 26, 86.
3. BREDIG et ALLOLIO. — *Z. Phys. Chem.*, 1927, A 126, 41.
4. BREDIG et BERGMANN. — *Z. Phys. Chem.*, Jubilé Bodenstein, 1931, 172.
5. THOMSON. — *Nature*, 1929, 123, 912.
6. WYART et COLOMBANI. — *C. R.*, 1942, 215, 129.
7. RUFF et BORMANN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1914, 88, 386.
8. KASÉ. — *Sc. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, 1925, 19, 1, 173.
9. MEYER et SCHEFFER. — *Rev. Trav. Chim. P.-B.*, 1927, 46, 1.

10. H. A. BAHR et T. BAHR. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 2177.
11. JACOBSON et WESTGREN. — *Z. Phys. Chem.*, 1933, B **20**, 361.
12. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1948 (5), **15**, 1073.
13. PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale*, **9**, 875.
14. BOUDOUART. — *Ann. Chim. Phys.*, 1901, (7), **24**, 5.
15. MICHEL, BERNIER et LE CLERC. — *Colloque sur « l'Adsorption et la Cinétique hétérogène »*. Lyon, Sept. 1949. *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 269.
16. CRAXFORD. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **289**, 576.
17. CRAXFORD. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **289**, 580.
18. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, (5), **16**, 199.
19. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, (5), **16**, 365.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA NITRURATION DU NICKEL

L'étude du carbure hexagonal de nickel nous a révélé que les atomes de nickel adoptent facilement la répartition spatiale du système hexagonal compact sous l'action d'un métalloïde de faible rayon atomique entrant en insertion. Il était intéressant de rechercher si d'autres métalloïdes que le carbone ne provoqueraient pas des phénomènes analogues. La facilité que présente l'azote de donner des composés d'insertion ainsi que la valeur très proche de son rayon atomique de celle du carbone nous amena à essayer d'insérer cet élément dans le réseau cristallin du nickel.

Alors que de nombreux nitrures, en particulier ceux du fer (1) ont été étudiés très en détail, peu de renseignements existent au sujet des nitrures de nickel. Vournazos (2) indique la formation de N_2Ni_3 en chauffant $(CN)_2Ni$ et NiO anhydre dans l'azote, à l'arc électrique. Il obtient un produit non ferromagnétique qui, fondu avec de la soude, donne un dégagement d'ammoniac. Smits (3) prépare un nitrure de nickel pulvérulent en chauffant du nitrure de magnésium avec du chlorure de nickel anhydre.

Beilby et Henderson (4) obtiennent un nitrure de formule Ni_3N (7,5 o/o d'azote en poids) par passage d'ammoniac sur du nickel finement divisé à des températures comprises entre 400° et 500°. Hägg (5) indique l'obtention d'une solution solide cubique à faces centrées d'azote dans le nickel par passage d'ammoniac à 300°.

Enfin Bredig et Bergkampft (6) par pulvérisation cathodique de nickel dans l'azote, préparent ce qu'ils supposent être du nickel hexagonal mais qui est, selon toute vraisemblance, un nitrure. Les paramètres de celui-ci sont : $a = 2,50 \text{ Å}$; $c = 4,15 \text{ Å}$; $c/a = 1,60$.

I. — PRÉPARATION. — Nous avons dirigé nos recherches vers la nitruration, par l'ammoniac, du nickel réduit, en utilisant le même appareillage et les mêmes techniques que pour l'étude de la carburation. Nos essais sont effectués aux températures suivantes : 170° ; 250° et 550°. Ils portent sur des nickels réduits dispersés par de la thorine : le taux de dispersion allant de 0 à 50 o/o environ.

Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi (7) :

— Seules, les expériences menées à 170° nous permettent d'obtenir une phase hexagonale compacte.

— Cette phase ne peut être formée qu'à partir de nickel dispersé.

— Elle n'a pu être préparée à l'état pur : il subsiste toujours du nickel cubique à faces centrées.

— De même que pour la formation du carbure de nickel, l'obtention d'une phase hexagonale dépend d'un certain nombre de facteurs dont les principaux sont : la dispersion, et la température du passage de l'ammoniac. Ces facteurs doivent être fixés à des valeurs bien déterminées si l'on veut obtenir une transformation rapide.

Si, ainsi que nous le présumons, nous sommes en présence d'un composé nitruré du nickel, il doit être possible de caractériser et d'effectuer le dosage de l'azote.

II. — ÉTUDE CHIMIQUE. — a) Qualitativement l'azote a été mis en évidence :

1° Par le réactif de Nessler. Après avoir dégazé le produit longuement à 100° sous vide nous l'avons immergé dans l'eau.

Initialement, aucune réaction positive n'est obtenue : ce qui prouve que nous n'avons pas d'ammoniac adsorbé. Progressivement, avec le temps la réaction devient positive, donne une coloration brune et après quelques jours d'immersion, un précipité brun très intense. L'eau décompose donc très lentement la phase hexagonale en libérant de l'ammoniac.

2° Par attaque du produit par les acides et déplacement de l'ammoniac par de la soude :

L'ammoniac est caractérisé par son odeur et sa réaction au réactif de Nessler.

b) Quantitativement, le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldhal a donné pour un échantillon où la phase hexagonale est nettement présente un pourcentage d'azote de 2,2 o/o.

Ainsi, l'analyse chimique nous permet de préciser que le composé hexagonal obtenu par passage d'ammoniac sur du nickel réduit, est un nitrure de nickel. Elle ne peut cependant en donner sa formule car le pourcentage d'azote déterminé ne représente pas la quantité maximum que le nickel puisse fixer, les rayons X ayant montré que le produit analysé était composé de deux phases différentes : l'une cubique à faces centrées, l'autre hexagonale compacte.

III. — EVOLUTION THERMOMAGNÉTIQUE SOUS VIDE. — L'analyse thermomagnétique d'un produit renfermant les deux phases (hexagonale et cubique à faces centrées) révèle que l'aimantation décroît régulièrement puis disparaît au chauffage à 342°, elle réapparaît réversiblement à cette température au refroidissement avec une intensité très supérieure à son intensité initiale. Le produit a donc évolué et cette évolution est confirmée par les rayons X qui montrent que la phase hexagonale a complètement disparu. Nous avons voulu saisir cette

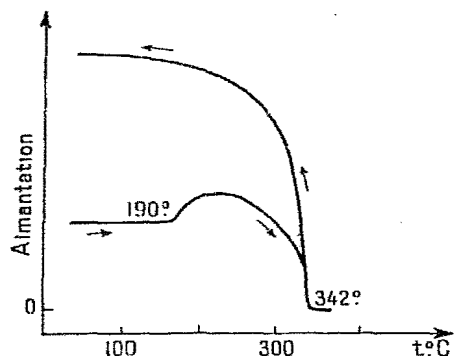


Fig. 8. — Analyse thermomagnétique sous vide du nitrure de nickel hexagonal.

disparition en effectuant une analyse thermomagnétique dans un champ plus élevé. Nous obtenons alors une courbe analogue à la précédente mais où apparaît un point de décomposition vers 180°-190° (fig. 8).

Cette étude permet de préciser que :

— Le nitrure de nickel hexagonal est paramagnétique.

— Qu'il se détruit aux environs de 190° en donnant naissance à une phase cubique à faces centrées ferromagnétique.

— Cette phase cubique à faces centrées est comparable à celle qui existe initialement dans le

produit brut de nitruration comme le révèle la valeur du point de Curie unique à 342° inférieur à celui du nickel pur.

IV. — ETUDE STRUCTURALE AUX RAYONS X. — Les diagrammes des produits ayant subi la nitruration montrent qu'aux raies du système cubique à faces centrées initial notablement affaiblies se superpose un système de raies appartenant à un assemblage sensiblement compact dont le dépouillement est donné dans le tableau suivant. La valeur des paramètres tirés des raies $d_{11\bar{2}2}$ et $d_{20\bar{2}1}$ est :

$$a = 2,668 \text{ \AA} \quad c/a = 1,609.$$

$$c = 5,294 \text{ \AA}$$

De même que pour la phase hexagonale carburée du nickel, nous avons constaté de faibles variations des paramètres a et c pour différents nickels nitrurés, variations de l'ordre de la précision des mesures. La phase cubique à faces centrées existant simultanément avec la phase hexagonale, a un paramètre de 3,521 Å supérieur à celui du nickel (3,516 Å). Il y a donc nitruration du nickel dans le

Dépouillement.

Phase nitrurée hexagonale. $\text{CuK}\alpha = 1,537$ filtrée par Ni.

N°	I	d_{hkl} observés	Plans réflecteurs	d_{hkl} calculés avec : $a = 2,668 \text{ \AA}$ $c = 4,294 \text{ \AA}$
1	m	2,32	1 010	2,310
2	m	2,14	0 002	2,147
3	tf	2,044	1 011	2,035
4	f	1,569	1 012	1,5728
5	m	1,332	1 120	1,3340
6	m	1,218	1 013	1,2170
7	f	1,157	2 020	1,1533
8	m	1,132	1 122	1,1330
9	m	1,114	2 021	1,1160
10	f	1,074	0 004	1,0735
11	f	1,017	2 022	1,0174
12	f	0,9736	1 014	0,9736
13	m	0,9005	2 013	0,8990
14	tf	0,8738	2 130	0,8734
15	m	0,8560	2 131	0,8558
16	m	0,8382	1 124	0,8363

système cubique à faces centrées avant passage en phase hexagonale. Ainsi, les rayons X en accord avec l'étude thermomagnétique montrent que la nitruration du nickel par l'ammoniac à 170° donne naissance, en premier lieu, à une solution solide d'insertion d'azote dans le nickel ; cette insertion provoquant une augmentation du paramètre et un abaissement du point de Curie du métal pur. Après saturation par l'azote du réseau du nickel cubique à faces centrées, qui pourrait avoir lieu pour une insertion assez faible, les atomes de nickel prennent un assemblage hexagonal compact qui admet un pourcentage d'azote inséré plus important.

V. — ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Des considérations cristallographiques, en tout point identiques à celles faites sur les carbures de nickel, permettent seules de fixer les formules correspondant aux limites de l'insertion dans les deux phases nitrurées. Nous déterminerons ainsi Ni_4N comme limite supérieure possible dans le réseau cubique à faces centrées et Ni_3N pour le nitrure hexagonal.

a) Dans le système cubique à faces centrées. — La rayon de la lacune est de 0,52 Å. Il existe une lacune pour 4 atomes de nickel.

Ceci laisse donc supposer comme limite d'insertion 5,6 o/o d'azote en poids ce qui correspond à la formule Ni_4N .

b) *Dans le système hexagonal compact.* — Le rayon de la lacune est de $0,543 \text{ \AA}$, nous avons une lacune pour 3 atomes de nickel. La limite d'insertion dans cet assemblage serait donc Ni_3N avec un pourcentage d'azote de 7,5 o/o.

On constate donc une fois de plus l'analogie très marquée entre les solutions solides d'insertion du nickel et du fer. Ce dernier donne toute une gamme de solutions solides : dans la phase α ; dans la phase γ ; Fe_4N ; Fe_3N ; Fe_2N (1).

Le rayon des lacunes dans le fer γ vaut : $0,551 \text{ \AA}$; dans Fe_4N : $0,556 \text{ \AA}$; dans Fe_3N : $0,552 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont très proches de celles que nous trouvons pour nos deux solutions solides $\text{Ni} - \text{N}$.

Remarque. — Nous tenons à préciser que les formules de nitrures de nickel exposées ci-dessus ne correspondent qu'à des limites cristallographiques possibles à l'insertion de l'azote dans des assemblages spatiaux cubique à faces centrées et hexagonal compact d'atomes de nickel. Il est fort possible qu'il y ait passage du système cubique à faces centrées au système hexagonal pour un pourcentage d'azote inséré dans le réseau cubique à faces centrées très éloigné de la valeur correspondante à la saturation de ce réseau. Ceci résulte du fait que le dosage chimique nous donne une valeur (2,2 o/o) bien inférieure au pourcentage demandé pour Ni_4N (5,6 o/o). L'analogie avec le fer de l'insertion d'azote dans le réseau cubique à faces centrées du nickel pourrait être, non pas avec Fe_4N , mais avec la phase α nitrurée qui n'admet que 0,53 o/o d'azote en insertion ou avec la phase γ nitrurée qui tolère de 1,98 à 2,75 o/o.

VI. — ETUDE DE LA STABILITÉ DU NITRURE HEXAGONAL DE NICKEL. —

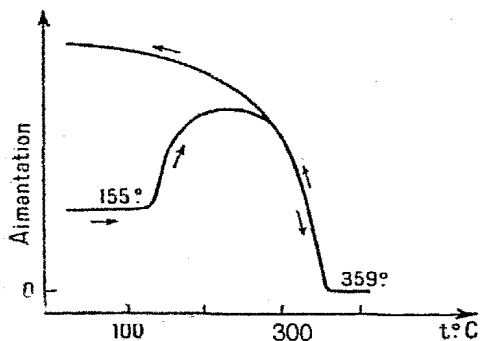


Fig. 9. — Analyse thermomagnétique de nitrure de nickel hexagonal dans un courant d'hydrogène.

Les analogies rencontrées jusqu'ici dans le comportement du carbure et du nitrure hexagonal, nous ont conduit à examiner l'évolution du nitrure en présence de différents gaz. C'est pourquoi nous avons effectué l'analyse thermomagnétique de produits nitrurés dans des courants d'hydrogène et d'azote (8).

a) *Evolution en présence d'hydrogène :*

La courbe (fig. 9) montre au chauffage une anomalie de

destruction à 155° . L'aimantation disparaît à 359° et réapparaît réversiblement au refroidissement. L'hydrogène agit donc dès 155° en enlevant de l'azote à la phase hexagonale. Celle-ci se transforme en phase cubique à faces centrées nitrurée qui subit elle-même une dénitruration totale avant que l'on atteigne le point de Curie du nickel.

b) *Evolution en présence d'azote :*

La courbe (fig. 10-1) montre qu'un chauffage jusqu'à 380° dans l'azote ne produit aucune autre anomalie qu'un point de Curie réversible à 350° . Le diagramme X du produit final révèle que la phase hexagonale est demeurée intacte. Des recuits successifs suivis par diagrammes X indiquent que la phase hexagonale nitrurée se détruit dans l'azote vers 450° environ. L'azote a donc tendance à s'opposer à la destruction.

Nous avons voulu saisir de plus près l'évolution dans ce gaz en précisant l'état du nitrure hexagonal après le chauffage effectué dans l'azote jusqu'à 380° (voir fig. 10-1). Pour cela le produit ayant subi ce traitement a été analysé dans un courant d'hydrogène (fig. 10-2). La courbe indique une destruction à 177° et un point de Curie réversible à 359° . Ceci confirme que la phase hexagonale n'est pas détruite après recuit à 380° dans l'azote mais qu'il s'effectue cependant une dénitruration partielle, ce qui donne une température de destruction plus élevée que par analyse directe dans l'hydrogène (voir fig. 9). Par suite nous montrons que la phase nitrurée hexagonale est, comme la phase carburée, une solution solide d'insertion d'azote dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel.

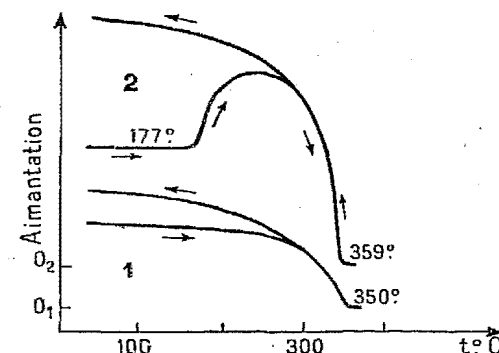


Fig. 10. — Analyse thermomagnétique du nitrure de nickel hexagonal

1^{er} cycle : dans un courant d'azote.

2^e cycle : dans un courant d'hydrogène.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

1^o Par passage d'ammoniac à 170° , sur du nickel réduit dispersé par de la thorine, nous avons préparé un nitrure de nickel paramagnétique de structure hexagonale compacte. Ce composé n'a pu être obtenu pur, une phase cubique à faces centrées restant toujours présente.

2° On peut admettre que sa structure résulte de l'insertion d'atomes d'azote dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. Cette insertion provoque l'apparition d'une série de solutions solides à teneur variable en azote qui, du point de vue cristallographique, pourrait avoir Ni_3N comme terme limite.

3° Le nitrure hexagonal de nickel se détruit dans le vide vers 190° en donnant une phase nitrurée ferromagnétique cubique à faces centrées.

4° Cette phase nitrurée est une solution solide dérivant du nickel par insertion d'azote dans les lacunes du réseau cubique à faces centrées. Cette insertion donne lieu à une gamme de solutions solides dont la limite serait Ni_4N si toutes les lacunes étaient occupées par le métalloïde; elle provoque un abaissement du point de Curie du nickel concomitant à une augmentation de son paramètre cristallin. Ce composé est le stade transitoire obligatoire, lors de la nitruration, entre le nickel pur et le nitrure hexagonal.

5° Le nitrure hexagonal, comme le carbure, évolue différemment suivant l'atmosphère dans laquelle il est chauffé. Dans l'hydrogène, dès 155° se produit la dénituration qui se poursuit jusqu'au nickel pur. Par contre, l'azote empêche la décomposition du nitrure qui ne s'effectue dans ce gaz qu'à partir de 450°.

En conclusion, dans ces deux premiers chapitres, nous aboutissons à des résultats analogues pour l'évolution du nickel lors de sa carburation et de sa nitruration. Nous trouvons, dans les deux cas qu'il y a entrée facile du métalloïde, carbone ou azote, dans le réseau cubique à faces centrées. Il semble que le réseau ne puisse se déformer au point que la composition atteigne la formule Ni_4C ou Ni_4N que les considérations cristallographiques permettaient d'envisager comme limite supérieure. Si l'action carburante ou nitrurante se poursuit, les atomes de nickel sont poussés à se répartir suivant un autre assemblage, hexagonal compact, qui permet un degré d'insertion plus élevé que le système cubique à faces centrées.

La structure hexagonale compacte du nitrure et du carbure de nickel ne permet pas de conclure à l'existence d'une nouvelle variété allotropique du nickel ayant cette structure, pas plus que la répartition hexagonale compacte qu'adoptent les atomes de fer dans le nitrure Fe_3N ne révèle l'existence d'une forme hexagonale du fer.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. G. HÄGG. — *Z. Phys. Chem.*, 1930, 8, 455.
EISENHUTT et KAUPP. — *Z. Elektrochem.*, 1930, 36, 392.
LEHRER. — *Z. Elektrochem.*, 1930, 36, 460.
CHRÉTIEN et MATHIS. — *C. R.*, 1949, 228, 91.

2. VOURNAZOS. — *C. R.*, 1919, 168, 889.
3. SMITS. — *Rec. Trav. Chim.*, 1896, 15, 135.
4. BEILBY et HENDERSON. — *J. Chem. Soc.*, 1901, 79, 1201.
5. HÄGG. — *Nova acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis*, 1929, 4, 7.
6. BREDIG et BERGKAMPF. — *Z. Phys. Chem.*, Jubilé Bodenstein 1931, 172.
7. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, [5], 16, 365.
8. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, [5], 16, 365.

CHAPITRE III

PRÉPARATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DE LA CÉMENTITE

L'étude du carbure hexagonal du nickel nous a permis de prendre en mains une méthode générale de préparation des carbures, et de mettre en évidence un phénomène d'évolution avec rejet de carbone, « graphitisation » analogue à celle qui est constatée lors de la destruction de la cémentite. C'est pourquoi, nous avons cherché à appliquer nos techniques d'investigation à l'étude du carbure de fer et à apporter ainsi à la connaissance de ce composé si important, des éléments nouveaux.

La cémentite a déjà fait l'objet d'un très grand nombre de travaux auxquels sont attachés les noms des plus grands métallurgistes. Un premier groupe de chercheurs a essayé de séparer la cémentite par voie chimique ou électrolytique d'alliages fer-carbone, de fontes et d'aciers ordinaires, de fontes et aciers spéciaux. Nous trouvons dans la littérature de très nombreuses études. Citons parmi celles-ci, celles de : Westgren (1), Westgren et Phragmen (2), Hendricks (3), Rothery (4), Travers et Diebold (5).

En consultant ces travaux nous constatons d'importantes divergences qui ont entraîné de longues controverses. Les oppositions portent (si nous nous en tenons aux travaux récents) sur les caractéristiques suivantes :

a) Le pourcentage de carbone contenu dans les carbures extraits par Westgren (1) dans ses premiers travaux est assez variable : 6,85 ; 8,9 ; 11,65 o/o. Il est à présent fixé en des limites plus précises par suite probablement de meilleures méthodes d'isolement du carbure : Travers et Diebold donnent 6,6 o/o (à 1 o/o près), Rothery et Raynor : 6,58 o/o (la valeur théorique pour Fe_3C étant de 6,67 o/o).

b) Les paramètres cristallins. Le tableau suivant en résume quelques valeurs :

Westgren (1)	Hendricks (3)	Lipson et Petch (15)	Rothery (4)
$a = 4,53 \text{ \AA}$	$4,518 \text{ \AA}$	$4,5144 \text{ \AA}$	$4,5155 \text{ \AA}$
$b = 5,11 \text{ \AA}$	$5,069 \text{ \AA}$	$5,0781 \text{ \AA}$	$5,0773 \text{ \AA}$
$c = 6,77 \text{ \AA}$	$6,736 \text{ \AA}$	$6,7297 \text{ \AA}$	$6,7265 \text{ \AA}$

c) La température du point de Curie :

Seitz (6) donne 200° environ : Chevallier (7) 210° en accord avec l'anomalie dilatométrique de Chevenard et Portevin (8) ; Mittasch et Kuss (9) 215°...

d) Le domaine de la stabilité de la cémentite :

Cette question a été particulièrement étudiée par un très grand nombre de métallurgistes, car la graphitisation est à l'heure actuelle un des problèmes les plus importants de la métallurgie des produits ferreux. A ce propos, nous rencontrons dans la littérature les opinions les plus diverses : Chevenard et Portevin (8) dans l'étude de fontes au silicium indiquent une température de début de graphitisation allant de 600° à 875°. Suivant K. Honda (10) et Yap (11), la cémentite est stable de la température de l'eutectique (1153°) jusqu'à 950° et d'après eux il serait impossible au graphite de se former soit directement à partir d'alliages fer-carbone durant la solidification, soit indirectement à partir de la cémentite, à température supérieure à 950°. Archer (12) établit qu'il est difficile, voire peut-être impossible de produire du graphite dans des alliages fer-carbone ; par contre Schwartz (13) montre que le graphite peut être formé dans des alliages fer-carbone relativement purs à des températures comprises entre 630° et la température de l'eutectique. Plus récemment dans une étude très poussée, Wells (14) prouve que la stabilité de la cémentite croît avec la température et montre cependant qu'elle peut être décomposée en graphite et ferrite entre 700° et 1125°. Notons enfin que Lipson et Petch (15) détruisent partiellement une cémentite de synthèse par un recuit de 17 heures à 600° en obtenant le plus souvent de la ferrite et parfois un corps inconnu (d'après eux, Fe_2C).

Les divergences rencontrées par les auteurs précédents sont dues à des impuretés présentes dans les aciers et qui se retrouvent nécessairement dans les cémentites qui en sont extraites (Rothery extrait sa cémentite d'acier hypereutectoïde contenant 0,5 o/o de manganèse, 0,1 o/o de silicium, et environ 1 o/o de titane... Travers et Diebold, de fonte blanche à 3,4 o/o de carbone contenant des traces de man-

ganèse et 0,3 o/o de silicium). En outre, ces auteurs ne tiennent pas compte de l'azote et de l'hydrogène que peuvent contenir leurs alliages, le pourcentage d'hydrogène pouvant d'ailleurs être augmenté par le mode de séparation électrolytique du carbure, car il est loin d'être évident que cette attaque laisse la cémentite intacte.

Le travail de Portevin, Guillet et Bastien (16) montre que de faibles teneurs en Cr, W, Mo, Ti, Co, B, ... peuvent modifier de façon importante la température du point de Curie ; Morrogh et W. J. Williams (17) ont constaté que de nombreux métaux donnent avec le fer, des carbures complexes, et ont une action sur les propriétés de la cémentite, en particulier sur sa stabilité.

Un second groupe d'auteurs, d'ailleurs moins nombreux, a essayé de préparer la cémentite par synthèse ; citons Hofman (18), Bahr (19), Lipson et Petch (15). Ils opèrent en général par passage d'oxyde de carbone sur du fer divisé ou sur du sesquioxyde de fer. Les deux premiers cités ont obtenu une cémentite impure, souillée de fer et magnétite ; quant à Lipson et Petch ils indiquent seulement qu'ils obtiennent une cémentite ne présentant pas de raies X très fines.

La cémentite étant ferromagnétique et se détruisant en ferrite et graphite, on peut s'étonner que l'on n'ait pas encore utilisé la méthode thermomagnétique pour en faire l'étude. Cette méthode ayant donné d'innombrables résultats dans le domaine des oxydes de fer il y avait lieu de penser *a priori* qu'elle devait nous mener à des indications importantes sur les propriétés magnétiques et sur la stabilité de la cémentite.

Nous nous sommes proposé de préparer de la cémentite pure par la méthode de synthèse qui nous a permis d'obtenir le carbure de nickel ; puis, d'extraire le carbure d'alliages fer-carbone purs et de faire la comparaison des produits ainsi obtenus. Nous avons commencé par la méthode de synthèse qui nous paraissait plus facilement accessible.

A. — ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DE LA CÉMENTITE

I. — PRÉPARATION. — Nous avons cherché à obtenir la cémentite soit directement à partir de ses éléments, soit en utilisant l'action carburante du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$. La formation du carbure est décelée par analyse thermomagnétique : cette technique nous permet de suivre la carburation par l'appréciation de la quantité de carbure formé.

a) *Carburation par le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$.* — Nous avons fait agir le mélange gazeux sur du fer divisé réduit, ou sur du sesquioxyde de fer, tous deux de grande pureté. Les essais de carburation sont

effectués à 560° et à 1 000°. Avant leur mise à l'air libre, les produits sont refroidis jusqu'à la température ordinaire dans le courant gazeux. A 560° quelle que soit la nature du corps de départ, après quatre jours de carburation, nous obtenons un produit noir contenant du carbone provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone (réaction de Boudouard) au contact du fer. Ce composé n'est pas pyrophorique. A 1 000°, le produit obtenu au bout de deux jours de carburation est gris acier.

Dans l'un et l'autre cas, au terme final de leur carburation ces composés se sont révélés être de la cémentite pure tant à l'analyse thermomagnétique qu'aux rayons X.

b) *Par mélange de fer divisé et de carbone.* — Il nous est apparu, au cours de la carburation du nickel, combien l'état cristallin joue un rôle important dans la formation du carbure : nous avons pu agir sur cet état en modifiant le taux de dispersion du nickel par de la thorine. Dans le cas présent, afin d'éviter la présence de thorine, nous avons utilisé du fer très fin provenant de la décomposition de fer carbonyle. Quant au carbone nous en avons essayé des échantillons d'origine différente. L'essai de synthèse de la cémentite s'effectue par recuit sous vide du mélange fer et carbone à 800° pendant 24 heures.

1° Avec un carbone provenant de la combustion incomplète de l'acétylène, il ne se forme que très peu de carbure.

2° Par contre l'utilisation de carbone provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone au contact du fer à 600°, a permis d'obtenir de meilleurs résultats. Ce carbone fait l'objet d'un tri magnétique très soigné et l'absence de carbure de fer, avant recuit, dans le mélange fer-carbone préparé, est vérifiée par analyse thermomagnétique. Après le recuit de 24 heures à 800° une quantité importante de cémentite s'est formée.

Il apparaît donc possible de préparer la cémentite par recuit de ses éléments à condition de les choisir dans un état de cristallisation convenable.

II. — CONTRÔLE CHIMIQUE. — L'analyse chimique nous a permis d'apporter deux documents importants sur l'état d'ionisation du fer contenu dans la cémentite :

1° Dans ce carbure, le fer métallique a totalement disparu comme le révèle la réaction négative au réactif spécifique du phosphotungstate de sodium (les produits incomplètement carburés, contenant donc de la ferrite libre, donnent avec ce réactif une coloration bleue intense).

2° Une attaque acide de la cémentite fait passer tous les atomes de fer à l'état ferreux : il n'y a donc pas d'atomes ionisés sous forme Fe^{3+} comme dans Fe_3O_4 par exemple.

III. — ÉTUDE STRUCTURALE. — Les diagrammes de Debye-Scherrer (anticathode de fer) des produits préparés par carburation par $CO + 2H_2$ sont identiques et présentent les raies caractéristiques de la cémentite : raies très nombreuses, fines et intenses. Ces diagrammes s'accordent bien avec la structure connue de la cémentite et donnent à 1/100 d'Å près, les distances des plans réticulaires indiqués par Hendricks (3). Ils révèlent cependant une faible variation des distances intercrystallines entre les échantillons préparés à 560° et à 1 000°.

IV. — ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE. — L'étude thermomagnétique de la cémentite (20) a conduit :

1° A la détermination précise de la température du point de Curie et à la mise en évidence de légères variations de composition.

2° A identifier complètement la cémentite de synthèse à celle qui est présente dans les aciers et dans les fontes.

1. *Détermination du point de Curie.* — Grâce à la sensibilité de notre appareil, nous avons pu constater que les cémentites, préparées dans $CO + 2H_2$ à 560° et à 1 000° ont des points de Curie légèrement différents : les premières l'ont à 210° et les secondes à 216°. Ce fait laisse prévoir des degrés de carburation légèrement différents entre ces échantillons, ce que laissait déjà soupçonner l'existence des faibles variations des paramètres cristallins. Afin de confirmer cette hypothèse nous avons procédé à des essais de décarburation progressive comme nous l'avions fait pour le carbure de nickel. La cémentite, préparée à 560° (point de Curie 210°) a été soumise à :

a) *Des recuits sous vide.* — Un recuit en ampoule scellée sous vide, de 15 heures à 825°, provoque la montée du point de Curie de 210° à 214°. Un nouveau chauffage de 16 heures à 900° le fait passer à 216° (une destruction partielle de la cémentite a eu lieu pendant ce dernier traitement).

b) *Un recuit dans l'hydrogène.* — Un chauffage de 3 heures à 500° dans l'hydrogène pur fait monter le point de Curie de 210° à 215°.

Ainsi les deux traitements de décarburation progressive élèvent le point de Curie de la cémentite de 210° à 215°-216°. Les conclusions qui s'imposent sont :

— Que la cémentite tolère de légers écarts à la composition stœchiométrique qu'on lui attribue.

— Que les cémentites préparées à haute température sont plus pauvres en carbone que celles préparées à basse température, ces différences de teneur en carbone entraînant des variations légères des paramètres et du point de Curie.

— Que nous sommes en présence d'un nouvel élément permettant d'expliquer les divergences rencontrées dans les valeurs attribuées au point de Curie de la cémentite.

2. *Identification de la cémentite synthétique à celle du diagramme Fe-C.* — L'intérêt de l'étude que nous poursuivons eût été moindre si la cémentite de synthèse que nous avions préparée, se fût révélée un simple produit de laboratoire. Son identification avec la cémentite des aciers et des fontes lui donna une importance capitale. Cette identité est déjà partiellement démontrée par sa structure et son point de Curie. Mais une étude du comportement du carbure synthétique vis-à-vis de la ferrite était de nature à lever les derniers doutes, s'il y en avait encore. A cette fin, nous avons étudié une cémentite préparée à 560° dans laquelle il subsiste une très faible quantité de fer non carburé.

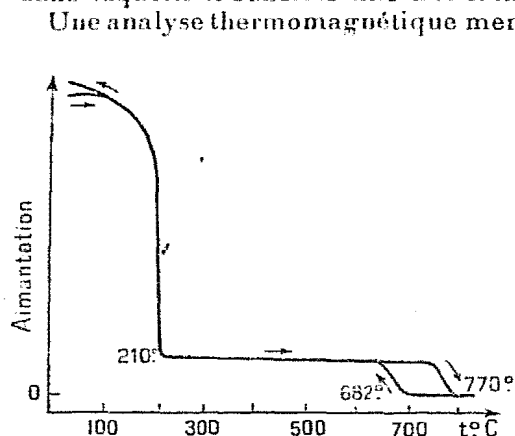


Fig. 11. — Analyse thermomagnétique sous vide d'un mélange de cémentite et de ferrite.

— Au cours du chauffage, le peu de ferrite présente initialement dissout du carbure de fer en passant en phase austénitique ; la vitesse de dissolution étant plus faible que la vitesse de chauffe, nous rencontrons le point de Curie de la ferrite à 770°.

Au refroidissement, la phase γ se détruit et redonne le fer α à partir de 682° (phénomène de la recalcence avec hystérèse normale rencontrée dans l'analyse thermomagnétique des aciers). Le fait que nous ne retrouvons pas le point de Curie à 770° au refroidissement, prouve que toute la ferrite est passée en phase γ au cours du chauffage jusqu'à 825°.

Ainsi, nous retrouvons au refroidissement pour la cémentite, un seul et même point de Curie avec une même intensité d'aimantation (qui traduit une même quantité de cémentite) que lors du chauffage. Ceci prouve que la cémentite initiale est identique à celle qui sort des aciers ou des fontes par le phénomène de la recalcence.

Une analyse thermomagnétique menée jusqu'à 825° (fig. 11) montre qu'après une baisse rapide de l'aimantation initiale nous menant au point de Curie à 210°, l'aimantation résiduelle très faible, due à la ferrite, s'annule à 770°. Au refroidissement, elle réapparaît avec la ferrite à 682°. Nous retrouvons ensuite à 210° le point de Curie de la cémentite et notre courbe de refroidissement est revenue exactement sur la courbe de chauffage, prouvant ainsi que la cémentite ne s'est pas détruite au cours du cycle thermomagnétique.

Nous voyons que :

En mettant fin aux controverses rencontrées quant aux deux modes d'obtention du carbure de fer : préparation synthétique et extraction d'alliages Fe-C, nous montrons qu'il ne nous est plus nécessaire de faire l'étude de la cémentite extraite de fontes ou d'aciers, afin de la comparer avec la cémentite synthétique ; but que nous nous étions proposé initialement. En outre nous éliminons toutes réserves que l'on aurait pu soulever quant à la nature de nos produits carburés et concernant les résultats que nous avons obtenus sur les caractères structuraux et thermomagnétiques de notre cémentite.

B. — ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE DE LA STABILITÉ DE LA CÉMENTITE

L'analyse thermomagnétique précédente (fig. 11) a permis d'identifier notre cémentite de synthèse à celle extraite des fontes et des aciers grâce à son comportement vis-à-vis de la ferrite. Elle a montré, en outre, qu'un recuit jusqu'à 825° sous vide, nécessaire au tracé de la courbe thermomagnétique, n'avait provoqué aucune évolution de la cémentite, qui se retrouvait identique à elle-même après l'analyse. Cette méthode ne pouvait donc nous permettre d'enregistrer les phénomènes magnétiques accompagnant la graphitisation ($\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$) ce que nous aurions pu espérer si cette réaction se fut produite avant que l'on ait atteint la température du point de Curie du fer (770°). Comme la destruction de la cémentite s'effectue au delà de 770°, nous avons été amené à comparer sur les courbes thermomagnétiques, l'intensité de l'aimantation due à la cémentite contenue dans l'échantillon étudié, avant et après recuit, pour évaluer les pourcentages de carbure détruit.

Comme nous savions par nos essais précédents qu'un chauffage à 900° amorce la graphitisation du carbure, nous avons choisi les deux températures 900° et 1050° pour étudier l'évolution de la cémentite en l'absence de toute atmosphère gazeuse. Dans le tableau ci-dessous qui résume les résultats obtenus à 900° et à 1050°, nous avons porté les pourcentages de cémentite détruite en fonction du temps de recuit.

Durée du recuit en heures	0	2	4	17	19	37
o/o de cémentite détruite { à 900°	0		28,3		29,9	
à 1050°	0	48		71		79

Le graphique 12 représente les pourcentages de carbure détruits en fonction des logarithmes du temps.

Ces courbes nous montrent que :

— A 900°, s'amorce lentement la destruction de la cémentite. Cette graphitisation atteint rapidement une vitesse constante assez faible.

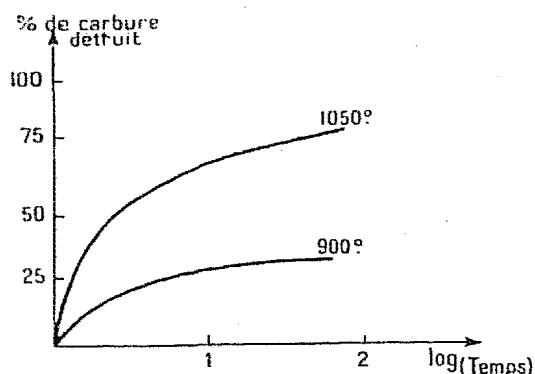


Fig. 12. — Pourcentage de cémentite détruite sous vide à 900° et à 1050° en fonction du logarithme du temps.

De même à 1050°, la décomposition plus rapide qu'à 900° voit sa vitesse décroître rapidement puis se stabiliser : les 4/5 du carbure sont détruits après 37 heures de recuit. Il était intéressant de savoir si la non-évolution de la cémentite vers 800° était due à un manque « de germes » ou si réellement la cémentite se trouvait là dans une zone de stabilité. Pour répondre à cette question nous avons amorcé la graphitisation, par recuit à 900° et à 1050°, de deux

échantillons identiques de cémentite ; puis nous avons examiné leur évolution par recuit à 800° (Rappelons que ces deux échantillons contiennent un peu de ferrite libre et de carbone déposé).

Les deux tableaux suivants indiquent les pourcentages de cémentite détruite au cours du recuit préliminaire à 900° et à 1050° et l'évolution du carbure lors du chauffage ultérieur à 800°.

Températures	20°	900°		800°
Durée du recuit en heures. . .	0	4	19	19
o/o de cémentite restant dans l'échantillon	100	72	70	147

Températures	20°	1 050°			800°	
Durée du recuit en heures. . .	0	2	17	37	20	48
o/o de cémentite restant dans l'échantillon	100	52	29	21	20	20

L'examen de l'échantillon ayant subi un recuit à 900° sous vide, recuit qui, en 19 heures, a détruit 30 o/o du carbure, montre que la cémentite se reforme au cours du chauffage à 800°. La quantité finale de cémentite est supérieure à la quantité initiale : ce supplément de 47 o/o de carbure s'explique aisément par le fait que l'échantillon contient initialement outre la cémentite, du fer non carburé et du carbone déposé. Ainsi, le recuit à 800° sous vide, a permis non seulement à la cémentite détruite de se reformer, mais également au fer et au carbone de se recombinaient directement.

L'autre échantillon de même origine, ayant subi un premier recuit à 1050° pendant 37 heures, recuit qui a détruit 79 o/o de la cémentite n'a pas montré lors d'un nouveau recuit à 800° la reformation du carbure même après un temps très long. Il se présente donc entre ces deux traitements une différence que nous allons chercher à expliquer.

Les deux échantillons étant initialement identiques, le seul fait qui ait pu les rendre différents, est le traitement thermique effectué pour l'un à 900°, pour l'autre à 1050°. L'évolution de la cémentite se fait dans les deux cas suivant un même processus qui donne lieu à la formation de carbone et d'austénite. On ne peut trouver l'origine de la différence des comportements au cours des recuits à 800° en considérant l'austénite, car cette phase est identique à elle-même entre 900° et 1050°, à une légère variation de sa teneur en carbone près. D'ailleurs à 800° ces deux austénites qui ont évolué d'une façon semblable en rejetant de la cémentite, se retrouvent avec la même composition. La différence entre les traitements thermiques sous vide à 900° et 1050° réside donc dans l'état du carbone : le recuit à 1050° contrairement à celui à 900°, produit un carbone impropre à se recombinaient au fer par chauffage à 800°.

Ce phénomène peut s'expliquer par les faits suivants :

a) Nous avons constaté, au cours de la formation de la cémentite par recuit sous vide de fer divisé et de carbone, que l'état de cristallisation du carbone jouait un rôle prépondérant. Ainsi, le carbone provenant de la décomposition de l'acétylène donnait lieu à la formation de très peu de carbure, tandis que le carbone de dépôt venant de la réaction de Boudouart permettait d'atteindre un rendement appréciable. Ce second carbone présente donc une activité plus grande que le premier à se combiner avec le fer.

b) Brusset (21) a montré que l'activité de certains carbones était due à un état de cristallisation peu avancé et que les cristallites de ces pseudo-carbones amorphes recristallisent au-dessus de 1000°, diminuant ainsi l'activité du carbone.

Ces deux faits nous conduisent à admettre que le carbone recuit à 1050° ne peut se recombinaient au fer par chauffage sous vide à 800°, par suite d'un degré de cristallisation trop poussé.

En résumé, la cémentite pure est encore stable vers 800°, elle

devient instable à partir d'une température située vers 900° : dans la zone d'instabilité, la vitesse de destruction croît rapidement quand la température augmente.

C. — EVOLUTION DE LA CÉMENTITE DANS DIFFÉRENTS GAZ

L'étude de l'action de divers gaz : hydrogène, azote, oxyde de carbone sur le carbure hexagonal de nickel (22) nous a conduit à admettre qu'il se produit entre ces gaz et le carbure de véritables réactions chimiques. L'intérêt d'une étude analogue pratiquée sur la cémentite était indéniable ; en effet, alors que nous venons de reconnaître la stabilité de ce carbure, il était possible que son évolution par réaction avec l'hydrogène ou l'azote commence à des températures bien plus basses que celles où s'amorce la graphitisation en l'absence d'atmosphère gazeuse. Ces expériences pouvaient en outre apporter des documents très intéressants quant au rôle joué par ces gaz dans les opérations métallurgiques (coulées de lingots, cémentation...). Le comportement de la cémentite vis-à-vis de l'hydrogène et de l'azote a été étudié à l'aide de l'appareil thermomagnétique.

a) *Evolution de la cémentite en atmosphère d'hydrogène.* — Au cours d'un chauffage jusqu'à 850° , la courbe thermomagnétique présente les anomalies suivantes (fig. 13) : l'aimantation, après une baisse rapide menant à un point de Curie à 210° reste sensiblement constante jusqu'à 590° , température où elle subit une brusque augmentation immédiatement suivie par une diminution rapide qui se poursuit jusqu'à la disparition totale de l'aimantation à 764° . Au refroidissement, l'aimantation réapparaît à 738° et continue de croître régulièrement jusqu'au retour à la température ordinaire : le point de Curie de la cémentite n'apparaît plus sur la courbe de refroidissement. Cette courbe thermomagnétique montre que l'hydrogène décarbure la cémentite dès 590° . Afin de confirmer ce résultat, et de prouver que la destruction de la cémentite n'est due qu'au chauffage dans l'hydrogène (et non à de faibles quantités d'oxygène qu'il est impossible d'éliminer totalement dans le

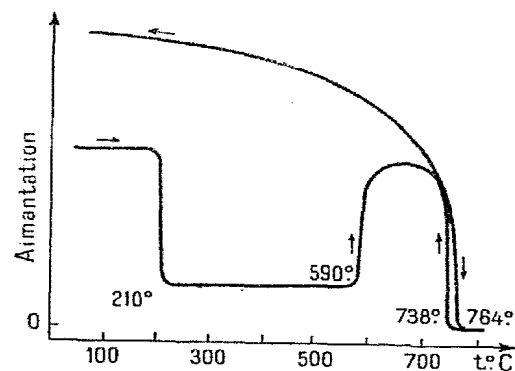


Fig. 13. — Analyse thermomagnétique de la cémentite dans un courant d'hydrogène.

température ordinaire : le point de Curie de la cémentite n'apparaît plus sur la courbe de refroidissement. Cette courbe thermomagnétique montre que l'hydrogène décarbure la cémentite dès 590° . Afin de confirmer ce résultat, et de prouver que la destruction de la cémentite n'est due qu'au chauffage dans l'hydrogène (et non à de faibles quantités d'oxygène qu'il est impossible d'éliminer totalement dans le

four de l'appareil thermomagnétique), nous avons effectué deux recuits de 3 heures, de la cémentite, dans de l'hydrogène rigoureusement débarrassé d'oxygène. Ces recuits ont eu lieu à deux températures encadrant 590° : 500° et 600° .

L'analyse thermomagnétique révèle qu'après le chauffage à 500° , la cémentite a subi une très légère décarburation, qui, sans provoquer sa destruction, a fait passer son point de Curie de 210° à 215° . Par contre, après le recuit à 600° , la cémentite est totalement détruite.

De ces essais on peut conclure que :

1° L'hydrogène réagit sur la cémentite, en la décarbure, dès 590° . La réaction de décarburation (fig. 13) est marquée par une croissance brutale de l'aimantation. Cette destruction est totale car le point de Curie de la cémentite ne réapparaît pas au refroidissement. Un diagramme X confirme que dans le produit final il n'existe plus le fer α pur avec comme paramètre $a_w = 2,86 \text{ \AA}$.

2° La destruction de la cémentite libre du fer très légèrement carburé, comme le montrent la disparition de l'aimantation à 764° et sa réapparition à 738° .

b) *Evolution de la cémentite en atmosphère d'azote.* — En opérant suivant les mêmes conditions, en atmosphère d'azote, nous avons obtenu une courbe thermomagnétique semblable (fig. 14) où l'on remarque le point de Curie de la cémentite à 210° et le phénomène d'évolution à 640° . Le diagramme X du produit final ne révèle que la seule structure du fer α avec $a_w = 2,86 \text{ \AA}$.

Alors que la cémentite est très stable dans le vide où elle graphitise lentement à partir de 900° , nous voyons qu'elle entre facilement en réaction avec l'hydrogène dès 590° , et avec l'azote aux environs de 640° .

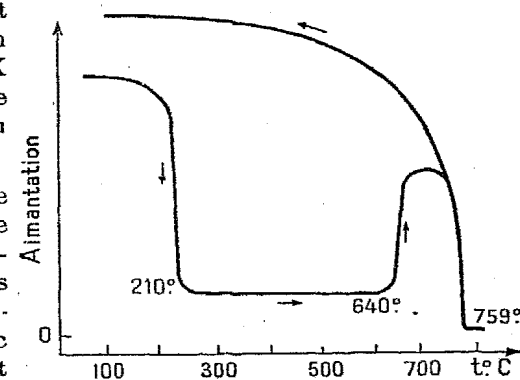


Fig. 14. — Analyse thermomagnétique de la cémentite dans un courant d'azote.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

1° La cémentite pure peut être obtenue par passage du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 560° et à 1000° sur du fer divisé réduit ou sur du sesquioxyde de fer. Une synthèse directe à partir de ses éléments

est réalisable par recuit sous vide à 800°, à la condition d'utiliser du fer et du carbone finement divisés.

2° La cémentite de synthèse a été identifiée à celle figurant dans le diagramme fer-carbone par :

— son diagramme X,

— son point de Curie à 210°,

— son comportement vis-à-vis de la ferrite (phénomène de la recalcinescence).

3° La cémentite apparaît comme un composé tolérant de faibles écarts à la composition stœchiométrique Fe_3C . Ces écarts entraînent une légère variation de la température du point de Curie.

4° La cémentite, contrairement à la ferrite, ne contient pas d'atomes de fer présentant un caractère métallique (réaction négative au phospho-tungstate de sodium). Par attaque acide, tous les atomes de fer passent à l'état Fe^{2+} .

5° La cémentite se détruit lentement par « graphitisation » lors de recuits sous vide à partir de 900° : la vitesse de décomposition croît lorsque la température augmente.

Si la graphitisation a eu lieu aux environs de 900°, un recuit sous vide à 800° permet au carbure de se reformer. Ce phénomène ne se produit pas quand celle-ci a été effectuée au delà de 1000°.

6° La cémentite réagit facilement avec l'hydrogène et l'azote en se décarburant. Cette réaction s'effectue dès 590° dans l'hydrogène, vers 640° dans l'azote.

7° La cémentite est le seul carbure dont nous ayons constaté la présence dans nos diverses préparations. En particulier Fe_3C signalé par quelques auteurs (23) n'a été reconnu ni dans nos diagrammes X, ni dans nos études thermomagnétiques.

8° Nous sommes assurés maintenant que les divergences importantes existant entre les différents chercheurs au sujet des propriétés physicochimiques de la cémentite, sont dues à des éléments étrangers substitués au fer et au carbone.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. WESTGREN. — *Jernkontorets Ann.*, 1932, 114, 457.
2. WESTGREN et PHRAGMEN. — *J. Iron Steel Inst.*, 1922, 105, 241.
3. HENDRICKS. — *Z. Kristall.*, 1930, 74, 534.
4. ROTHERY et RAYNOR. — *J. Iron Steel Inst.*, 1942, 145, 143.
5. TRAVERS et DIEBOLD. — *C. R.*, 1937, 205, 797 ; et *C. R.*, 1937, 205, 916.
6. SEITZ. — *The Physic of Metals*, 1943, 215.
7. CHEVALLIER. — *C. R.*, 1937, 205, 798.
8. CHEVENARD et PORTEVIN. — *C. R.*, 1925, 180, 1492.

9. MITTASCH et KUSS. — *Z. Elektr. Chem.*, 1928, 34, 165.
10. HONDA, IWASE, SANO. — *Sc. Rep. Tohoku Univ. Imp.*, 1936, I, 25, 202.
11. YAP. — *Trans. Far. Soc.*, 1932, 138, 28.
12. ARCHER. — *Metals Handbook. Amer. Soc. for Metals*, 1936, 257.
13. SCHWARTZ. — *Trans. Amer. Soc. for Metals*, 1935, 23, 126.
14. WELLS. — *Trans. Amer. Soc. for Metals*, 1938, 26, 280.
15. LIPSON et PETCH. — *J. Iron Steel Inst.*, 1940, 142, 95.
16. PORTEVIN, GUILLET, BASTIEN. — *C. R.*, 1939, 208, 346.
17. MORROGH, WILLIAMS. — *J. Iron Steel Inst.*, 1946, 321.
18. HOFMAN. — *Ber.*, 1928, 61, 1180 ; *Z. für Anorg. Chem.*, 1930, 191, 414.
19. BAHR. — *Ber.*, 1928, 61, 2177.
20. BERNIER et MICHEL. — Congrès de Métallurgie, Paris, Octobre 1948, *Rev. Métal.*, XLVI n° 12, 1949, 821.
21. BRUSSET. — *Thèse*, Paris, 1948.
22. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, (5), 16, 687.
23. HOFMAN, GROLL. — *Z. für Anorg. Chem.*, 1930, 191, 425.
- HÄGG. — *Z. Kristall.*, 1934, A 20, 92.
- JACK. — *Nature*, 1946, 158, 60.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES CARBURES MIXTES DE FER ET DE NICKEL

Nous venons d'établir au chapitre III que la cémentite pure était beaucoup plus stable qu'on ne l'avait supposé jusqu'à présent. Les divergences de vue entre les chercheurs qui ont étudié cette stabilité, proviennent du fait que les échantillons examinés contiennent, à côté du carbone, des éléments étrangers : Mn, Ni... P, S...

Si l'action de ces éléments sur la cémentite a été maintes fois constatée (1), les raisons de leur rôle de « graphitisant » ou de « stabilisant », restent généralement du domaine des hypothèses.

La mise au point de techniques de préparation des carbures par synthèse, et la fécondité de nos méthodes d'étude, nous ont permis d'aborder un très vaste programme de recherches : l'étude systématique de l'influence que les divers éléments métalliques (Ni, Co, Cr, Mn...) et métalloïdiques (S, P, B, Si...) peuvent avoir sur les propriétés physicochimiques (magnétiques et structurales) et sur la stabilité de la cémentite.

Les connaissances acquises sur les phases carburées du nickel (Chap. Ier) nous ont amené, en premier lieu, à fixer notre choix sur ce métal puis à examiner son action sur les propriétés de la cémentite. Cette étude doit permettre d'apporter des documents intéressants :

1° Quant au diagramme d'état cémentite-carbure hexagonal de nickel.

2° Quant à la constitution et aux propriétés de la « cémentite spéciale » où le fer serait partiellement substitué par du nickel.

3° Quant à certaines particularités des ferronickels carburés.

Avant d'aborder l'exposé de nos expériences, nous allons résumer brièvement les données déjà acquises sur les ferronickels et les phases carburées qui en dérivent.

Les ferronickels ont fait l'objet de très nombreux travaux depuis que l'on s'est aperçu de leur importance industrielle, tant au point de vue de leurs propriétés mécaniques que pour leurs propriétés magnétiques. Chevenard (2), par des études nombreuses et précises, a élucidé complètement le problème du point de vue métallurgique, en examinant des alliages Fe-Ni de toutes proportions. L'examen de leurs propriétés magnétiques (3) a amené la détermination des moments magnétiques et le tracé de la courbe de variation du point de Curie en fonction de la composition.

Le système Fe-Ni-C a été étudié par Kasé (4) qui, après avoir construit le diagramme d'équilibre complet, conclut que « le domaine d'existence de la cémentite coïncide avec celui où existe le carbone combiné ou dissous, c'est-à-dire jusqu'à environ 30 o/o de nickel ». Ces résultats ont été revus et complétés par Marsh (5), Sohnchen et Piwowarsky (6), Bain (7), Andrew et ses collaborateurs (8), ainsi que par Dehlinger (9); Waterhouse (10) signale que les carbures séparés par voie électrolytique, de barres Fe-Ni-C à faible teneur en nickel, sont de la forme $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$. Ce résultat est en opposition avec ceux de Goldschmidt (11) qui signale que dans les phases rencontrées dans le système Fe-Ni-C, on ne trouve pas de cémentites mixtes.

Dans toutes ces études, les carbures ont été préparés à partir de produits fondus. C'est pourquoi :

— Les solutions solides carburées à forte teneur en nickel n'ont pu être obtenues; le carbure de nickel étant instable, cette instabilité doit se conserver jusqu'à une certaine teneur en fer.

— Les cémentites riches en nickel peuvent n'être pas observées même par trempe énergique, car elles pourraient présenter une stabilité moindre que celle de la cémentite pure.

Il était donc certain, *a priori*, que notre méthode de préparation des carbures métalliques par synthèse, nous permettrait une investigation plus vaste et plus précise du fait de la possibilité de carburer à des températures relativement basses dans un domaine où des composés instables peuvent se former.

La préparation des carbures demande des alliages Fe-Ni très purs, se présentant sous forme de poudre fine, voire même dispersés par un support inerte, afin de réaliser une carburation rapide et totale. Aus.

avons-nous préparé nos ferronickels au laboratoire sous la forme appropriée au but que nous poursuivons. Ces produits de base sont contrôlés par rayons X et analyse thermomagnétique.

Notre exposé va donc se subdiviser en deux parties :

- A. — Préparation et propriétés des ferronickels.
- B. — Préparation et propriétés des ferronickels carburés.

A. — ÉTUDE DES ALLIAGES FER-NICKEL

I. — PRÉPARATION. — Nous avons vu, au cours des chapitres précédents que, si la cémentite pure peut être obtenue par carburation du fer réduit, la préparation du carbure hexagonal de nickel requiert un nickel dispersé par de la thorine. C'est pourquoi les alliages contenant de 0 à 30 o/o de fer ne seront pas dispersés par de la thorine, tandis qu'au delà, la dispersion sera de 20 o/o : dispersion qui nous a donné des résultats satisfaisants dans la préparation du carbure de nickel. L'alliage est préparé de façon analogue au nickel (cf. chap. I^{er}) par précipitation d'un mélange de volumes déterminés de solutions titrées d'un sel de fer, de nickel, et de thorine s'il y a lieu, dans une solution bouillante de carbonate de potassium. Le précipité est lavé jusqu'à neutralité, séché, granulé, puis réduit par l'hydrogène à des températures variant entre 450° et 600°, d'autant plus élevée que l'alliage est plus riche en fer. Les produits obtenus sont contrôlés par l'analyse chimique.

II. — ÉTUDE STRUCTURALE. — Les diagrammes X révèlent que dans les alliages contenant de 30 à 100 o/o de nickel, il existe une phase unique cubique à faces centrées dont le paramètre a_0 suit une courbe de variation semblable à celle obtenue pour les produits préparés à partir des Fe-Ni fondus (12).

Les alliages contenant de 9 à 30 o/o de nickel, en accord avec le diagramme d'état, se révèlent être constitués de deux phases : l'une cubique à faces centrées, l'autre cubique centrée. L'intensité des raies du système cubique à faces centrées décroît avec la diminution de la teneur en nickel et, ainsi, dans l'échantillon à 9 o/o de nickel, il ne reste plus que quelques raies d'intensité très faible. Quant à la phase cubique centrée, son paramètre sensiblement constant, vaut 2,868 Å. Cette dernière phase est la seule présente dans le fer réduit et pour de faibles substitutions en nickel. Le tableau suivant résume nos résultats, en montrant suivant la composition de l'alliage, les phases en présence et la valeur de leur paramètre cristallin.

Composition { o/o Ni . . . de l'alliage { o/o Fe . . .	100 0	90,8 9,2	83,9 16,1	54 46	45 55	23,5 76,5	0 100
Paramètre de la phase c. f. c. en Å	3,516	3,531	3,557	3,596	3,588	3,576	—
Paramètre de la phase c. c. en Å	—	—	—	—	—	2,868	2,868

III. — ETUDE THERMOMAGNÉTIQUE. — Nous ne nous étendrons pas sur les résultats de l'analyse thermomagnétique des ferronickels qui

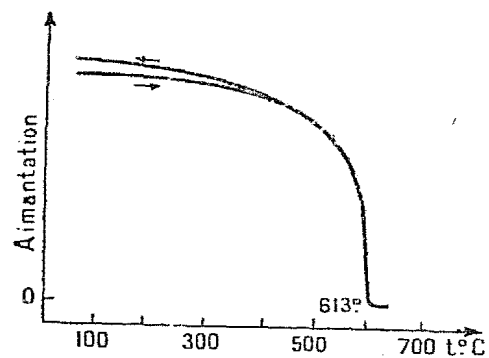


Fig. 15. — Analyse thermomagnétique d'un ferronickel contenant 65 o/o de nickel.

ont déjà fait l'objet d'études approfondies. Nous rappellerons seulement, afin de faciliter la compréhension de notre travail, la forme des courbes thermomagnétiques que nous avons obtenues, courbes en accord avec les données déjà acquises et qui classent les ferronickels en deux groupes :

a) Les ferronickels réversibles, dont la teneur est supérieure à 34,4 o/o de nickel. Leur courbe thermomagnétique montre que, par chauffage, l'aimantation décroît, pour disparaître au point de Curie

et réapparaît, réversiblement, à la même température au refroidissement. Un exemple de ces courbes est donné par la figure 15 (Fe-Ni à 65 o/o de nickel). Les différents points de Curie suivent la loi de variation traduite par la courbe parabolique établie par Peschard et par Marian (3) : les valeurs que nous avons trouvées diffèrent légèrement de celles indiquées par ces auteurs.

Voici quelques températures de point de Curie trouvées pour nos échantillons :

Teneur en Ni o/o	100	90,8	83,5	65	54	45
Point de Curie	359°	440°	582°	613°	585°	582°

b) Les ferronickels irréversibles, dont la teneur en nickel est inférieure à 34 o/o. Comme on le sait, ces alliages présentent généralement au cours d'un cycle thermomagnétique, une disparition et une réapparition de l'aimantation à des températures différentes. Ces anomalies traduisent, ou le point de Curie si elles sont réversibles, ou le passage $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ quand elles sont irréversibles. La température de cette transformation qui est à 906° pour le fer pur décroît rapidement lors d'une substitution du fer par le nickel et présente une hystérèse d'autant plus importante que la teneur en nickel augmente ; si bien que, suivant que la température de cette évolution sera supérieure ou inférieure au point de Curie de la phase cubique centrée, la courbe thermomagnétique présente une anomalie réversible ou non (fig. 16). Voici les résultats obtenus sur les alliages que nous avons étudiés :

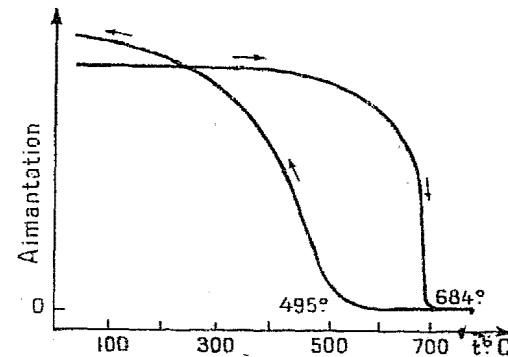


Fig. 16. — Analyse thermomagnétique d'un ferronickel contenant 23,5 o/o de nickel.

Teneur en Ni o/o	0	9	23,5	30
Point de Curie	770	—	—	—
Transformation	—	765° 728°	684° 495°	658° 393°

B. — ÉTUDE DE LA CARBURATION DES ALLIAGES FER-NICKEL

Ayant précisé la nature et les caractères physicochimiques de nos produits de départ nous allons procéder maintenant à l'étude de leur carburation en exposant successivement :

- Les modes de préparation des phases carburées.
- Leurs caractères structuraux.
- Leurs propriétés thermomagnétiques.

I. — PRÉPARATION. — La formation des ferronickels carburés a été obtenue par deux voies différentes et, dans les deux cas, l'apparition des carbures est décelée, puis suivie, par les analyses aux rayons X et thermomagnétiques.

a) *Formation des ferronickels carburés à partir du nickel pur.* — Cette méthode de préparation a été trouvée incidemment au début de nos recherches sur la carburation du nickel par $\text{CO} + 2\text{H}_2$, avant que nous n'ayons pris garde au fer carbonyle contenu dans les bouteilles à gaz renfermant le mélange gazeux. Le passage de ces gaz à 170° sur des nickels réduits et dispersés (cf. chap. I^{er}) pendant des temps plus ou moins longs, nous donnait des produits paramagnétiques. L'évolution de ces produits, par cycles thermomagnétiques dans l'hydrogène, nous révéla que nous n'étions plus en présence de nickel pur, car les températures des points de Curie après décarburation totale, variaient entre 360° et 610° . L'analyse chimique nous indiqua la présence du fer que l'on put doser. Les points de Curie obtenus correspondent à des ferronickels qui se sont formés par décomposition du fer carbonyle au contact du nickel à 170° - 180° (13).

Ce mode de préparation est peu apte à nous donner un Fe-Ni-C de composition déterminée. Il est cependant intéressant de préciser qu'un passage à 170° du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$, entraînant, à l'état de vapeur, du fer carbonyle, sur des nickels dispersés par 12 à 22 o/o de thorine, produit la formation d'un carbure hexagonal paramagnétique où le fer se substitue au nickel jusqu'à environ 30 o/o.

b) *A partir d'alliages fer-nickel.* — Le seul moyen d'obtenir des produits ayant un rapport $\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Ni}]}$ bien déterminé, est de carburer directement des alliages Fe-Ni préparés par précipitation et réduction. La carburation a été effectuée à l'aide du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ débarrassé du fer carbonyle. La technique opératoire est identique à celle mentionnée aux chapitres I et III lors de la préparation du carbure de nickel et de la cémentite. La difficulté d'obtenir des carbures riches en nickel réside en l'extrême instabilité de ces composés.

Cette instabilité décroît, ainsi que nous le verrons, avec la substitution des atomes de nickel par les atomes de fer, sans cependant atteindre la stabilité relativement grande de la cémentite pure. Aussi fallait-il adopter des températures de carburation variables suivant la teneur en fer du ferronickel initial afin d'obtenir des carburations aussi complètes que possible. Le tableau I résume les résultats que nous avons obtenus; il indique successivement : les compositions initiales en nickel o/o (poids) de l'alliage Fe-Ni, le pourcentage de thorine, les températures de la carburation, sa durée, l'appréciation de la pureté du carbure obtenu, ses caractères magnétiques et enfin sa structure que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

Teneur en Ni o/o	Dispersion en thorine	Température. Durée de la carburation		Etat du carbure	Etat magnétique	Structure du produit
0	0	1 000° 560°	2 j.	pur	ferromag.	orthorom.
9	0	560°	2 j.	pur	idem	idem
23,5	0	560°	2 j.	pur	idem	idem
30	18	560°	2 j.	reste du Fe-Ni non carburé	idem	idem
45	18	560°	2 j.	idem	idem	orthorom. + hex. compacte
54	18	460° 460°	2 j. 2 j.	pur reste du Fe-Ni non carburé	idem	idem
65	0	500°	4 j.	incomplètement carburé	idem	idem
84	18	170° 450° 320°	4 j. 4 j. 4 j.	reste un peu de Fe-Ni non carburé	peu ferromag.	hexagonale compacte
90,8	18	170° 320° 460°	4 j.	idem	idem	idem
100	12 à 22 o/o	170°	2 j.	pur	paramag.	idem
Résultats de la préparation : a						
70 à 100	12 à 42 o/o	170°	de 2 j. à 4 j.	pur	paramag.	hexagonale compacte

Ces résultats nous montrent que :

1° Le passage de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ sur des ferronickels dispersés ou non par de la thorine à des températures variant entre 170° et 560° , donne naissance à des phases carburées pratiquement pures.

2° La présence d'un dispersant est nécessaire à l'obtention d'une bonne carburation pour les produits riches en nickel.

II. — ÉTUDE STRUCTURALE. — Les diagrammes X, suivant la méthode Debye-Scherrer, anticathode de fer; nous ont révélé les phases en équilibre au terme de la carburation des alliages. Leur

examen, dont les résultats sont corroborés par ceux de l'analyse thermomagnétique, a permis de classer les ferronickels carburés en trois groupes selon la teneur en nickel de l'alliage initial.

1° *Entre 0 et 40 o/o de nickel.* — Les diagrammes X montrent la seule structure orthorhombique de la cémentite : les clichés sont très nets, les raies fines et très nombreuses. Les paramètres varient très légèrement avec la teneur en nickel. La valeur de l'angle 2θ passe pour les plans réticulaires suivants :

Teneur en Ni o/o.	0	9	23,5	30	45
2θ { plan 140 . . .	103,90	104	104,2	104,5	105
plan 313 . . .	104,75	105	105,2	105,5	106
plan 233 . . .	112,25	112,5	112,6	112,7	112,9
					(2 phases)

(indices des plans réticulaires indiqués par Meyer (14).

2° *Entre 70 et 100 o/o de nickel.* — Les diagrammes X révèlent, dans les produits carburés, la seule présence d'un carbure de structure hexagonale compacte dont les paramètres a et c varient très légèrement avec la teneur en fer du produit.

3° *Entre 40 et 70 o/o de nickel.* — Les diagrammes X semblent nous montrer que la structure orthorhombique de la cémentite. L'abondance des raies de ce système nous empêche de voir si le carbure hexagonal coexiste avec la phase précédente. Il serait cependant intéressant de trancher cette question. Or, il se trouve que les coefficients massiques d'absorption des atomes de fer et de nickel sont très différents vis-à-vis des rayonnements K_α du cuivre et K_α du fer. Barrett (15) indique qu'ils ont pour valeurs :

Radiation	Cu $K_\alpha = 1,5392$	Ni $K_\alpha = 1,6565$	Fe $K_\alpha = 1,9344$	Cr $K_\alpha = 2,2869$
μ { Fe . . .	324	397	72,8	114,6
ρ { Ni . . .	49,2	61,0	93,1	145

Nous constatons, d'après ce tableau, que le fer présente une discontinuité d'absorption entre les λ caractéristiques du nickel et du fer. Il absorbe considérablement les rayonnements K_α du cuivre et du

nickel et très peu celui du fer. Par contre, l'absorption par les atomes de nickel croît progressivement du λ du cuivre au λ du chrome, tout en restant cependant relativement faible. C'est pourquoi, exposés aux rayonnements K_α du fer, le nickel et le fer diffractent également bien, alors qu'avec le rayonnement K_α du cuivre, le nickel présentera de bonnes raies de diffraction tandis que le fer ne donnera sur le cliché qu'un fond continu dans lequel on peut apercevoir assez difficilement les raies caractéristiques les plus intenses de ce métal. En nous basant sur ces propriétés, nous avons pensé qu'il y aurait intérêt à comparer les diagrammes X de mêmes produits obtenus avec des longueurs d'onde différentes. C'est ainsi que nous avons exécuté, avec anticathode de fer et de cuivre, les diagrammes des produits carburés provenant des alliages à 45 o/o et 54 o/o de nickel. Sous le rayonnement K_α du fer, ces deux produits donnent un même diagramme, analogue à celui de la cémentite : les raies sont cependant un peu moins nettes, ce qui est dû en partie à la présence de la thoria.

Par contre, exposé au rayonnement K_α du cuivre, le Fe-Ni carburé à 54 o/o de nickel montre très nettement un système de raies réparties de manière identique à celui du carbure hexagonal de nickel : un composé de structure hexagonale compacte est donc ainsi mis en évidence. De même le Fe-Ni-C à 45 o/o de nickel révèle un composé analogue dont les raies sont cependant très atténuées par suite du fond continu important dû à la grande quantité d'atomes de fer. Les rayons X permettent donc de mettre en évidence la coexistence de deux phases carburées : l'une orthorhombique, l'autre hexagonale compacte. Ces deux phases sont caractérisées par des compositions $\frac{[Fe]}{[Fe] + [Ni]}$ différentes comme le révèlent les diagrammes de diffraction avec des rayonnements X de longueur d'onde différente : la phase orthorhombique est riche en fer, tandis que la phase hexagonale est riche en nickel.

Nous allons voir que les résultats de l'analyse thermomagnétique confirment et complètent les données de l'analyse aux rayons X.

III. — ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE. — Afin de faciliter la compréhension de phénomènes parfois assez complexes, nous avons adopté pour l'étude des ferronickels carburés la même division que celle utilisée dans l'étude structurale, division basée sur la composition centésimale en poids $\frac{[Ni]}{[Fe] + [Ni]}$ du produit réduit.

1° *Entre 0 et 40 o/o de nickel.* — Dans ce domaine, nous nous référons à la courbe thermomagnétique d'une cémentite presque pure (fig. 1, chap. III) dont le point de Curie est à 210° et où la recales-

cence est marquée à 682°-770°. La figure 17 représente les courbes thermomagnétiques du ferronickel à 9 o/o de nickel. La courbe (17-A) du produit brut de réduction, marque le passage $\alpha \rightarrow \gamma$ à 765° au chauffage, $\gamma \rightarrow \alpha$ au refroidissement à 728°. Après carburation, l'analyse thermomagnétique (fig. 17-B) montre que l'aimantation décroît rapidement au chauffage et marque un point de Curie à 225°. La faible aimantation restante, due au produit non carburé, disparaît à 691°; le chauffage ayant été poussé jusqu'à 720°, au refroidissement l'aimantation réapparaît à 584°, continue de croître et donne à nouveau réversiblement le point de Curie à 225°. L'aimantation finale est identique à l'aimantation initiale.

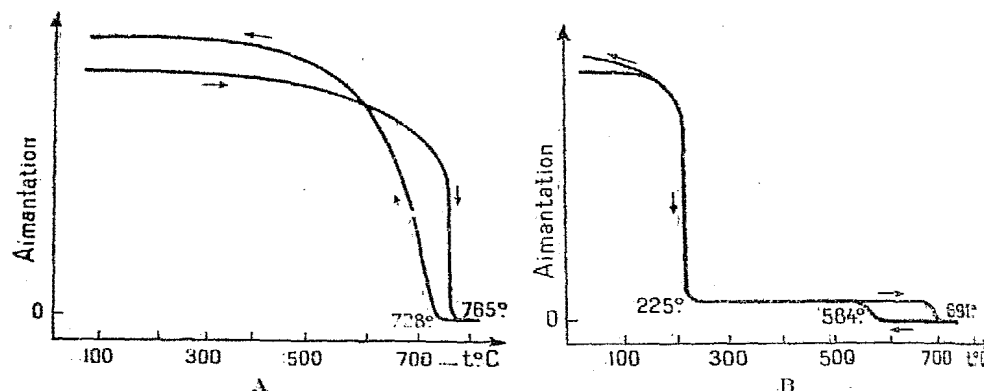


Fig 17. — Analyse thermomagnétique d'un ferronickel à 9 o/o de nickel.
— A : réduit ; — B : carburé.

Cette analyse révèle que :

— Le point de Curie de la phase carburée est passé de 210°, pour la cémentite pure, à 225°.

— Aucune destruction n'est intervenue puisque le point de Curie est réversible à 225° et que les aimantations, initiale et finale, sont identiques.

— Une transformation avec hystérèse existe comme dans le produit brut de réduction. Cette hystérèse qui est ici beaucoup plus importante, 107° au lieu de 37°, traduit non plus le retard entre les passages $\alpha \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \alpha$, mais le phénomène de la recalescence pour un acier à 9 o/o de nickel.

La carburation étant presque totale comme en témoigne la faible aimantation restant après le point de Curie de la cémentite substituée, on peut affirmer que cette « cémentite » est caractérisée par un rapport $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}] + [\text{Fe}]}$ identique à celui du ferronickel initial.

Les ferronickels à 23,5 o/o et 30 o/o de nickel analysés en ampoules vides d'air, donnent des courbes thermomagnétiques comparables à la précédente, avec cependant des températures caractéristiques nettement différentes. Dans le tableau suivant, nous groupons les résultats obtenus sur ces divers produits :

Teneur en Ni	Produits réduits		Produits carburés		
	$\alpha \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \alpha$	θ_c de la orthoromb.	Recalescence	
				Disparition de l'aimantation	Réapparition de l'aimantation
0 o/o	906°	906°	210°	770°	682°
9 »	765°	728°	225°	691°	584°
23,5 »	684°	495°	234°5	566°	562°
30 »	658°	393°	231°	572°	572°

Dans ce domaine de composition (0 à 40 o/o de nickel), les rayons X signalent la présence d'une phase carburée unique analogue à la cémentite : il y a formation d'une solution solide par substitution d'atomes de nickel aux atomes de fer dans la cémentite. Cette substitution provoque une variation du point de Curie, qui, partant de 210° pour la cémentite pure, passe par un maximum à 235° aux environs de 25 o/o de nickel puis décroît pour des substitutions plus fortes.

2° *Entre 70 et 100 o/o de nickel.* — Les produits complètement carburés sont constitués d'une seule phase paramagnétique à température ordinaire. Par analyse thermomagnétique sous vide ils présentent des courbes analogues à celles du carbure de nickel pur, révélant qu'au cours du chauffage, se produit la destruction de la phase paramagnétique, destruction qui donne naissance à une phase carburée cubique à faces centrées ferromagnétique. Le point le plus important à retenir est que la température de destruction de ces carbures croît rapidement à partir de 210° lorsqu'augmente la teneur en fer. Les rayons X montrent que la structure des phases carburées paramagnétiques est hexagonale compacte identique à celle du carbure de nickel. Ces carbures, obtenus à l'état pur, sont caractérisés par un rapport $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}] + [\text{Fe}]}$ identique à celui du ferronickel initial; entre 70 et 100 o/o de nickel, il y a donc formation, par carburation, d'une phase unique hexagonale compacte de formule $(\text{Ni}_x, \text{Fe}_{1-x})_2\text{C}$.

avec ($0,7 \leq n \leq 1$) dérivant du carbure de nickel par substitution d'atomes de nickel par des atomes de fer.

3° *Entre 40 et 70 o/o de nickel.* — Dans le domaine compris entre 40 et 70 o/o de nickel, l'utilisation aux rayons X de deux anticathodes différentes judicieusement choisies nous a révélé la coexistence à l'équilibre de deux solutions solides saturées; l'une, hexagonale compacte dérivant du carbure de nickel; l'autre, orthorhombique dérivant de la cémentite. L'analyse thermomagnétique nous fit connaître leur comportement réciproque au cours de chauffage en ampoules scellées sous vide.

Des échantillons à 45 o/o et 65 o/o de nickel ont été étudiés.

a) *Ferronickel à 45 o/o de nickel.* — Brut de réduction, l'alliage donne un point de Curie réversible à 582° (fig. 18-A). Après carburation la courbe thermomagnétique (fig. 18-B) montre au chauffage un point de Curie à 150° (θ_1), puis une faible augmentation de l'aiman-

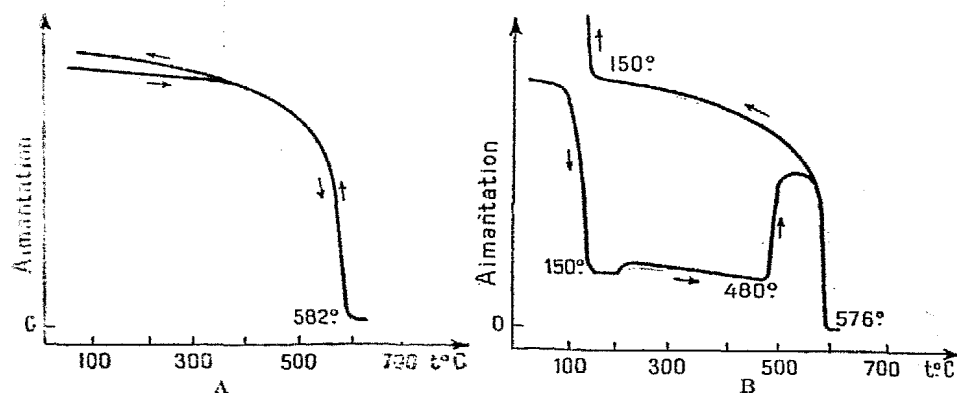


Fig. 18. — Analyse thermomagnétique d'un ferronickel à 40 o/o de nickel.
— A : réduit ; — B : carburé.

tation vers 192° , suivie à 480° d'un accroissement brutal. L'aimantation décroît ensuite rapidement pour disparaître au point de Curie : θ_2 à 576° . Au refroidissement, elle réapparaît à 576° , croît régulièrement jusqu'à 150° , température où elle augmente brusquement marquant un point de Curie θ_1 avec une intensité d'aimantation égale à celle du point de Curie θ_1 . L'aimantation finale est très nettement supérieure à l'aimantation initiale.

Le point de Curie θ_1 à 150° est celui de la phase orthorhombique. Cette température, nettement inférieure à toutes celles que nous avons observées jusqu'à présent, montre que la phase « cémentite »

présente un degré de substitution du fer par le nickel plus important que dans les cas étudiés au paragraphe I^{er}.

La présence du carbure hexagonal dans le produit de la carburation nous montre que nous avons dépassé la limite de substitution du fer dans la phase cémentite; nous pensons pouvoir fixer celle-ci aux environs de 40 o/o. Ce dernier point nous permet de tracer sur un graphique la variation de la température du point de Curie de la phase orthorhombique en fonction de sa teneur en nickel (fig. 19).

Le fait que θ_1 et θ_1' sont identiques et qu'ils s'accompagnent d'une même variation d'aimantation, prouve que la phase « cémentite » n'a subi aucune destruction, ni aucune évolution au cours de ce traitement thermique.

La faible augmentation de l'aimantation à 192° a été identifiée à de l'aimantation à chaud, phénomène souvent rencontré sur nos produits. Par contre, son brusque accroissement à 480° traduit la destruction du carbure hexagonal dont la stabilité sous vide s'est améliorée par suite d'une forte substitution en fer.

b) *Ferronickels à 54 et 65 o/o de nickel.* — Brut de réduction le ferronickel à 54 o/o de nickel possède un point de Curie réversible à 585° . Après carburation, l'analyse thermomagnétique indique la présence des mêmes anomalies que pour l'échantillon précédent : nous retrouvons le point de Curie de la phase « cémentite » à 150° . Le ferronickel à 65 o/o de nickel donne un résultat identique.

IV. — ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES SE PRODUISANT AU COURS DE LA CARBURATION. — L'analyse thermomagnétique et les rayons X permettent de suivre l'évolution des alliages lors de leur carburation. La courbe thermomagnétique d'un échantillon de ferronickel à 54 o/o de nickel prélevé en cours de carburation présente des anomalies semblables à celles rencontrées lors de l'analyse du ferronickel à 45 o/o de nickel : au chauffage un premier point de Curie (θ_1) apparaît à 220° , l'aimantation augmente ensuite légèrement vers 300° , puis très brutalement à 456° . Elle décroît alors pour disparaître à 616° . Au refroidissement,

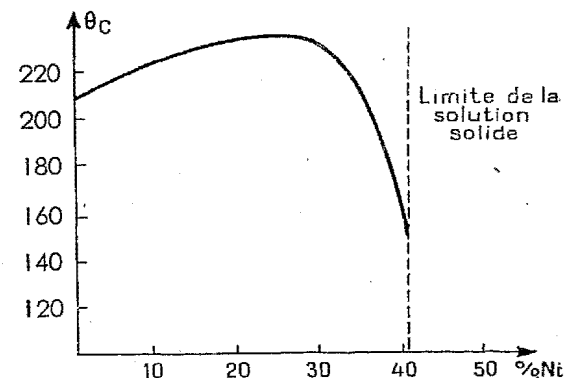


Fig. 19. — Variation du point de Curie des cémentites substituées au nickel en fonction du pourcentage en nickel.

L'aimantation réapparaît réversiblement à 616°, croît régulièrement jusqu'à l'apparition d'un nouveau point de Curie (θ_3) à 150°. L'aimantation finale est très supérieure à l'aimantation initiale. Un second cycle jusqu'à 250° montre que le point de Curie θ_3 est réversible à 150°.

Nous allons interpréter ces phénomènes en nous aidant des données des rayons X. Initialement deux phases sont présentes : l'une, orthorhombique du type « cémentite », l'autre, hexagonale compacte du type « carbure de nickel ». Le point de Curie θ_1 à 220° est celui de la phase orthorhombique. La position de ce point à cette température est inattendue, car d'après la figure 5 la cémentite substituée correspondante contiendrait environ 35 o/o de nickel et non pas 40 o/o, teneur limite que nous avons constatée à la substitution du fer dans la cémentite. L'importante augmentation de l'aimantation à 456° traduit la destruction du carbure hexagonal. Cette température plus basse que celle que nous trouvons pour la destruction du carbure hexagonal à l'état stable (480° voir échantillon à 45 o/o de nickel) montre que la phase hexagonale n'est pas saturée en fer et n'a donc pas atteint sa substitution limite qui est d'environ 30 o/o de fer.

Cette courbe met ainsi en évidence :

— Qu'il existe, en cours de carburation, trois phases en présence : ferronickel cubique à faces centrées, cémentite substituée, orthorhombique, carbure hexagonal substitué. Ces trois phases ont des compositions différentes de celles qui les caractérisent à l'état d'équilibre.

Au cours d'un recuit en atmosphère neutre qui permet à l'équilibre de s'établir, on remarque en particulier que la cémentite s'enrichit en nickel pour atteindre la substitution limite que l'on a obtenue dans les échantillons précédents, à laquelle correspond un point de Curie à 150°.

Des constatations semblables ont déjà été faites par Chevenard et Portevin (15) lors de leur étude dilatométrique de l'évolution par recuits de cémentite au manganèse : l'augmentation de la température des recuits provoque un enrichissement de la cémentite en manganèse.

L'étude thermomagnétique des phases carburées des ferronickels a permis de mettre en évidence que :

1° La phase orthorhombique dérivant de la cémentite peut admettre une substitution des atomes de fer par un pourcentage d'atomes de nickel de 40 o/o. Cette substitution provoque une variation du point de Curie du carbure qui, partant de 210° pour la cémentite pure, croît, passe par un maximum à 235° pour 25 o/o de nickel, puis décroît rapidement, et atteint 150° pour 40 o/o de nickel.

2° La phase hexagonale carburée, dérivant du carbure de nickel, peut admettre une substitution des atomes de nickel par des atomes

de fer jusqu'à 30 à 35 o/o. Cette substitution laisse le produit paramagnétique, mais augmente sa stabilité.

3° Pour les ferronickels contenant initialement :

— entre 0 et 40 o/o de nickel : la phase orthorhombique existe seule ;

— entre 70 et 100 o/o de nickel : la phase hexagonale compacte est seule présente ;

— entre 40 et 70 o/o de nickel : il y a coexistence des deux phases cémentite et carbure de nickel substitués avec les compositions correspondant aux substitutions limites.

4° Des hétérogénéités importantes existent dans la formation des phases carburées, au cours de la carburation des ferronickels.

V. — ACTION DU NICKEL SUR LA STABILITÉ DE LA CÉMENTITE. — Le nickel passe pour un agent faiblement graphitisant de la cémentite (1). L'obtention de cémentite au nickel fortement substituée, nous permet de comparer l'évolution, par recuit à 900° et à 1050°, d'une cémentite pure à celle d'une cémentite substituée par 23,5 o/o de nickel.

a) *Evolution à 900°.* — L'essai a été mené comme pour la cémentite pure. Pour exprimer les résultats, nous portons dans le tableau suivant les pourcentages de carbure détruit après un certain temps de recuit sous vide à 900°.

A titre de comparaison, nous rappelons les chiffres obtenus pour la cémentite pure.

Durée du recuit en heures	0	1	3	5	19
o/o de cémentite détruite (Fe_3C)	0	21	26	29	31
o/o de cémentite substituée détruite (76, 5Fe, 23, 5 o/o Ni) $_3\text{C}$	0	39	44	45	

La marche de la destruction est semblable pour les deux échantillons : la cémentite substituée « graphitisant » plus rapidement que la cémentite pure.

b) *Evolution à 1050°.* — En opérant de manière identique à 1050°, nous constatons après un recuit de 18 heures, que 70 o/o de la cémentite a disparu, tandis que la cémentite au nickel est détruite presque complètement (97 o/o).

— Nous mettons ainsi en évidence que la substitution des atomes de fer par des atomes de nickel dans la phase carburée orthorhom-

bique donne des carbures de la forme $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ de stabilité moindre que celle de la cémentite ce qui peut se traduire en disant que : le nickel agit comme élément favorisant légèrement la graphitisation de la cémentite.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

1° Nous avons effectué la carburation d'alliages fer-nickel purs contenant de 0 à 100 o/o de nickel par passage de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à des températures variant de 170° à 560° .

2° L'analyse thermomagnétique et les rayons X nous ont révélé que :

a) Entre 0 et 40 o/o de nickel il y a existence d'une seule phase orthorhombique, ferromagnétique, dont le point de Curie varie avec la teneur en nickel. Partant de 210° pour la cémentite pure, il passe par un maximum à 235° pour 25 o/o de nickel, puis décroît jusqu'à 150° . Cette phase résulte de la substitution dans la cémentite d'atomes de nickel aux atomes de fer. Le taux maximum de cette substitution est de 40 o/o at. environ.

b) Entre 70 et 100 o/o de nickel, il y a existence d'une seule phase hexagonale compacte paramagnétique dérivant du carbure de nickel par la substitution d'atomes de nickel par des atomes de fer : la substitution maximum s'élève à 30-35 o/o atomique.

c) Entre 40 et 70 o/o de nickel il y a coexistence d'une phase ferromagnétique orthorhombique, solution solide limite de substitution du nickel dans la cémentite et d'une phase paramagnétique, hexagonale compacte, carbure de nickel substitué au maximum par le fer.

3° La cémentite voit sa stabilité diminuée par substitution du fer par le nickel : ce dernier apparaît comme un élément légèrement graphitisant de la cémentite.

Le carbure de nickel a sa stabilité augmentée quand on substitue des atomes de fer aux atomes de nickel.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. MORROGH et WILLIAMS. — *J. Iron Steel Inst.*, 1946, 321.
2. CHEVENARD. — *Rev. Métal.*, 1914, 11, 841 et 1917, 14, 618; *G. R.*, 1914, 159, 53 et 1920, 170, 1499; 1920, 171, 93; 1920, 172, 594.
3. PESCHARD. — *Thèse Strasbourg*, 1925; *Rev. Métal.*, 1925, 22, 490, 581 et 663.
- MARIAN. — *J. Phys.*, 1933 [3], 7, 109.
4. KASÉ. — *Sc. Rep. Tohoku Univ. Imp.*, 1925, 14, 173.
5. MARSH. — *The Alloys of Iron and Nickel*, 1, New-York, Mac Graw-Hill Book Co, Inc., 1938.

6. SÖHNCHEN et PIWOWARSKY. — *Arch. für Eisenhütt.*, 1931, 5, 111.
7. BAIN. — *Trans. Amer. Inst.*, 1932, 100, 13.
8. ANDREW. — *The Iron and Steel Institute. Special Report* 23, 1938, 5.
9. DEHLINGER. — *Z. für Metallkunde*, 1934, 26, 112.
10. WATERHOUSE. — *J. Iron Steel Inst.*, 1905, 11, 376.
11. GOLDSCHMIDT. — *J. Iron Steel Inst.*, 1948, 160, 345.
12. JETTE et FOOTE. — *Amer. Inst. Min. Metall. Engr. Techn. Publ.*, 670.
- BRADLEY, JAY et TAYLOR. — *Phil. Mag.*, 1937, 23, 547.
13. PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale*, 9, 875.
14. MEYER. — *Z. für Krist.*, 1937, 97, 145.
15. BARRETT. — *Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*. Mac Graw-Hill, 1943, 520.
16. CHEVENARD et PORTEVIN. — *Rev. Métal.*, 1925, 22, 357.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de notre exposé, nous avons été amené à poser des conclusions concernant :

I. — LES PHASES CARBURÉES DU NICKEL. — 1° Nous avons préparé, à l'état pur, un carbure de nickel hexagonal, par passage du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ou de CO pur sur le nickel réduit, dispersé ou non par de la thorine ; nous avons précisé les rôles respectifs de la dispersion et de la température dans la marche de la carburation.

2° Le carbure obtenu, de structure hexagonale compacte, a comme paramètres :

$$a = 2,646 \text{ \AA}; \quad c = 4,320 \text{ \AA} \quad \text{et} : \quad c/a = 1,632.$$

Il peut être considéré comme résultant de l'insertion d'atomes de carbone dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. Cette insertion donne lieu à une série de termes à teneur différente en carbone ; le plus riche pourrait correspondre à la formule Ni_3C .

3° Le carbure hexagonal, paramagnétique, se détruit sous vide à 210° en donnant naissance à une solution solide, ferromagnétique, dérivant du nickel par insertion d'atomes de carbone dans le réseau cubique à faces centrées. Cette insertion qui fait apparaître une série de solutions solides modifie les propriétés et les constantes physico-chimiques du nickel : en particulier, elle abaisse son point de Curie de 359° à 314° , diminue son intensité d'aimantation et augmente son paramètre cristallin de $3,516 \text{ \AA}$ à $3,529 \text{ \AA}$.

4° La phase carburée cubique à faces centrées se forme transitoirement à partir du nickel pur, lors de la carburation, avant l'apparition du carbure hexagonal. Cette phase cubique à faces centrées carburée évolue par recuit sous vide vers le nickel pur.

5° Certains gaz réagissent sur le carbure hexagonal et provoquent son évolution en phase carburée c. f. c. et en nickel pur. L'hydrogène réagit dès 171° et conduit au nickel pur. L'azote provoque le passage en phase carburée c. f. c. à 276°. Par contre l'oxyde de carbone s'oppose à la décarburation qui ne s'amorce que vers 450°.

6° L'existence du carbure hexagonal montre la tendance qu'ont les atomes de nickel à adopter la répartition spatiale du système hexagonal compact sous l'action de l'insertion de carbone lorsque l'insertion en phase cubique à faces centrées a atteint la saturation.

II. — LES PHASES NITRURÉES DU NICKEL. — 1° Le passage d'ammoniac sur du nickel divisé, réduit, donne naissance à deux solutions solides nitrurées : l'une, hexagonale compacte, paramagnétique ; l'autre, cubique à faces centrées, ferromagnétique.

2° La phase nitrurée hexagonale a pour paramètres :

$$a = 2,66_s \text{ \AA}; \quad c = 4,29_s \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c/a = 1,60_s.$$

Ce nitrure se détruit sous vide à 190° en donnant naissance à la phase nitrurée ferromagnétique, cubique à faces centrées.

3° La solution solide nitrurée hexagonale résulte de l'insertion d'azote dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. La solution solide nitrurée cubique à faces centrées dérive du nickel par insertion d'azote dans les lacunes du réseau cristallin. Cette insertion provoque un abaissement du point de Curie du nickel et une augmentation de son paramètre cristallin.

4° La phase nitrurée cubique à faces centrées, stade intermédiaire obligatoire lors de la nitruration, entre le nickel pur et le nitrure hexagonal évolue vers le nickel par recuit sous vide.

5° La phase nitrurée hexagonale réagit avec l'hydrogène dès 155° en se dénitrurant jusqu'au nickel pur. L'azote en retarde la décomposition qui ne s'amorce qu'à partir de 450°.

III. — LA CÉMENTITE. — 1° Nous avons préparé de la cémentite synthétique, à partir de produits spectroscopiquement purs, par deux méthodes différentes. Le passage du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 560° et 1 000° sur du fer divisé ou du sesquioxyde de fer permet d'obtenir de la cémentite pure. Le recuit sous vide à 800°, de fer et de carbone divisés, donne de la cémentite mélangée de fer non carburé.

2° La cémentite synthétique a été identifiée à la cémentite présente dans les aciers et les fontes, par son point de Curie à 210°, son diagramme X, et son comportement vis-à-vis de la ferrite.

3° La cémentite admet de faibles écarts à la composition stœchiométrique Fe_3C : ces écarts entraînent de légères variations de la température de son point de Curie.

4° La cémentite pure graphitise lentement à partir de 900°. La vitesse d'évolution croît avec la température.

5° Certains gaz sont susceptibles de réagir chimiquement avec la cémentite et de la décarburer. L'hydrogène agit dès 590° ; l'azote aux environs de 640°.

6° Nous n'avons jamais rencontré dans nos préparations d'autres carbures que Fe_3C . En particulier Fe_2C ne s'est révélé ni dans nos diagrammes X, ni dans nos courbes thermomagnétiques.

IV. — LA CARBURATION DES FERRONICKELS. — 1° Des phases fer-nickel-carbone ont été préparées soit par carburation d'alliages fer-nickel, par le mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$, soit par carburation du nickel réduit par ce même mélange entraînant du fer-carbonyle.

2° Suivant la teneur en nickel, nous observons :

a) Entre 0 et 40 o/o de nickel, l'existence d'un carbure orthorhombique du type « cémentite », véritable cémentite substituée par remplacement d'atomes de fer par des atomes de nickel. Les paramètres varient peu ; le point de Curie croît de 210° à 234° (pour 25 o/o de nickel) puis décroît jusqu'à 150° (pour 40 o/o de nickel).

Les cémentites substituées graphitisent plus rapidement que la cémentite pure : le nickel joue le rôle d'élément faiblement « graphitisant ».

b) Entre 40 o/o et 70 o/o de nickel, la coexistence de deux phases carburées, l'une, orthorhombique, solution solide de substitution limite du nickel dans la cémentite (40 o/o de nickel) ; l'autre, hexagonale compacte, solution solide de substitution limite du fer dans le carbure hexagonal de nickel (30 o/o de fer).

c) Entre 70 o/o et 100 o/o de nickel, l'existence d'une phase carburée hexagonale compacte, paramagnétique, dérivant du carbure de nickel par substitution d'atomes de fer aux atomes de nickel : cette substitution est limitée à 30 o/o environ d'atomes de fer.

ERRATUM

Mémoire de MM. DELÉPINE et BADOCHÉ

Annales de Chimie, 12^e série, t. 5, p. 774, 27^e ligne.

au lieu de :	La solution acétique à 26 o/o,
lire :	La solution acétique à 2,6 o/o.